Hochdisperse Ionenaustauscher in der analytischen Chemie des Urans unter besonderer Berücksichtigung von Trennmethoden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Rudolf Schoening
aus Finsterwalde

Göttingen 1975

Hochdisperse Ionenaustauscher in der analytischen Chemie des Urans unter besonderer Berücksichtigung von Trennmethoden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Rudolf Schoening
aus Finsterwalde

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D7
Referent: Professor Dr. M. Ziegler
Korreferent: Professor Dr. O. Glemser
Tag der mündlichen Prüfung: 30.4.1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1973 bis Februar 1975 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Ziegler , danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, sowie für seine zahlreichen, wertvollen Diskussionen.

Herrn Professor Dr. O. Glemser, Geschäftsführender Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, danke ich für die Bereitstellung von Institutsgeräten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0008

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einführung	1
2.	Das Polyvinylpyrrolidon und seine Reaktionen mit Uran VI im wässriger Lösung	2
2.1.	Einleitung	2
2.1.1.	Die Sorption und Elution des Urans an Polyclar AT	2
2.1.2.	Die Kapazität von Polyclar AT bei der Sorption des Uran VI	4
2.1.3.	Die photometrische Bestimmung des Urans	13
2.1.3.1.	Das Thioglycolsäure-Reagenz	13
2.1.3.2.	Arbeitsvorschrift zur Sorption und anschließenden photometrischen Bestimmung des Urans	14
2.1.3.3.	Die Sorption des Urans	14
2.1.3.4.	Elution und Photometrie des Urans	15
2.1.3.5.	Herstellung der ammoniakalischen Thioglycolsäure-Lösung	15
2.1.3.6.	Die Aufstellung der Eichkurve	16
2.2.	Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben verschiedenen Begleitionen	17
2.2.1.	Die Spezifitäten neben Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium	17
2.2.2.	Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Aluminium	18
2.2.3.	Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Mangan, Chrom, Titan und Wismut	20
2.2.4.	Die Spezifität der Uranbestimmung neben Thorium	22
2.2.5.	Die Bestimmung des Urans neben Fluorid, Nitrat, Sulfat und Phosphat	24
2.2.6.	Die Bestimmung des Urans in einigen Modelllösungen	25
2.2.7.	Zusammenfassung der Bestimmung des Urans durch Sorption an Polyclar AT	26
2.2.8.	Die Elution des Urans von Polyclar AT mit Wasser	28
2.3.	Die mögliche Struktur der Uran-Polyclar AT Verbindung	29
2.3.1.	Einleitung	29
2.3.2.	IR-Spektren der Sorption von Uran an Polyclar AT	30

		Seite
2.3.3.	Reaktionen mit wasserlöslichem Polyvinyl-pyrrolidon	36
2.3.4.	Die Sorption von Salzsäure und Perchlorsäure an Polyclar AT	41
2.3.4.1.	IR-Spektren von Polyclar AT , beladen mit Salz- und Perchlorsäure	41
2.3.4.2.	Bestimmung der Sorptionskapazität von Salzsäure und Perchlorsäure an Polyclar AT	43
2.3.4.3.	Die Sorption weiterer anorganischer Säuren an Polyclar AT	45
2.3.4.4.	Diskussion der Sorptionskurven von Salzsäure und Perchlorsäure an Polyclar AT	45
2.3.5.	Das Quellverhalten von Polyclar AT	49
3.	Polyäthylenimin-Zellulosen	53
3.1.	Einleitung	53
3.2.	Darstellung von Polyäthylenimin-Zellulosen höherer Kapazität	53
3.2.1.	Umsetzung von Zellulose mit Äthylenimin in der Gasphase	54
3.2.2.	Darstellung von Polyäthylenimin-Zellulose durch Umsetzung von Zellulosepulver mit flüssigem Äthylenimin	55
3.2.3.	Chlorierung von Zellulose	56
3.2.4.	Umsetzung von chlorierter Zellulose mit Äthylenimin	57
3.3.	Darstellung eines Polyäthylenimin-Zellulose--Kobalt III - Austauschers	59
3.4.	Sorption des Urans als Uranyl-Cyanato-Komplex auf einem Polyäthylenimin-Zellulose-KobaltIII Austauscher	60
3.4.1.	Arbeitsvorschrift zur Sorption des Urans an einem Polyäthylenimin-Zellulose-Kobalt III Austauscher	61
4	Darstellung eines Zellulose-Austauschers mit Phosphinoxid-Gruppen	66
4.1.	Einleitung	66
4.2.	Arbeitsvorschrift zur Darstellung eines Koordinativ-Austauschers mit PO-Gruppierung auf Zellulosebasis	68
4.3.	Sorption von Uran VI aus Nitratlösung an APO-Zellulose	73
4.3.1.	Vorbereiten der Austauschersäule	73
4.3.2.	Arbeitsvorschrift zur Sorption des Urans an APO-Zellulose	73

		Seite
4.3.3.	Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben verschiedenen Begleitionen	74
4.3.3.1.	Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Wismut und Thorium	74
4.3.3.2.	Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Fluorid, Chlorid, Sulfat und Phosphat	77
4.3.3.3.	Die Bestimmung des Urans in einigen Modell-lösungen	78
4.3.3.4.	Zusammenfassung der Bestimmung des Urans durch Sorption an APO-Zellulose	79
4.4.	Homopolymerisation von Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid	80
4.5.	Mechanismus der Sorption von Uran an APO-Zellulose	81
5.	Zusammenfassung	86
6.	Literaturverzeichnis	88
	Lebenslauf	92

1. Einführung

Unter den Verfahren zur Gewinnung von Uran kommen neben den Extraktionsmethoden in steigendem Maße Ionenaustauschprozessen eine bedeutende Rolle zu.

Für den analytischen Bereich sind am besten Ionenaustauscher geeignet, die es gestatten, nicht nur Mikrogramm-, sondern auch Milligrammengen Urans von geringen oder auch sehr großen Mengen an Begleitmetallen abzutrennen.

Für diesen Zweck haben sich besonders Anionenaustauschprozesse bewährt, deren Wirksamkeit in allen Fällen darauf beruht, daß das Uran unter geeigneten Aciditätsbedingungen als anionischer Komplex mit Mineralsäuren, wie zum Beispiel Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, oder auch mit organischen Säuren, wie zum Beispiel Essigsäure oder Citronensäure , an stark basischen Anionenaustauschern sorbiert wird; die Begleitelemente werden jedoch vom Austauscher nicht festgehalten und auf diese Weise vom Uran getrennt. Nach erfolgter Trennung wird das Uran mit einer geeigneten Elutionslösung vom Austauscher abgelöst und quantitativ bestimmt.

Konventionelle Anionenaustauscher werden meist in normierter Kugelform hergestellt. Nachteilig ist die lange Sorptions- und Elutionszeit, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt Geldiffusion ist. Bei hochdispersen Ionenaustauschern verlaufen Sorption und Elution sehr schnell, da hier Filmdiffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird.

2. Das Polyvinylpyrrolidon und seine Reaktionen mit Uran(VI) in wässriger Lösung.

2.1. Einleitung

Neben anorganischen Verbindungen besitzen auch organische Verbindungen wie zum Beispiel Eialbumin und Albumin von Rinderserum Bedeutung als Kollektoren zur Mitfällung des Urans. [1] Umgekehrt werden in der Medizin niedermolekulare Eiweißkörper mit Uranylsalzlösungen gefällt.

Unlösliches Polyvinylpyrrolidon, welches von der Firma Serva unter der Bezeichnung Polyclar AT als feines weißes Pulver für die Dünnschichtchromatographie geliefert wird, besitzt eine eiweißähnliche Struktur.[2] Während die niedermolekularen Polyvinylpyrrolidone wasserlöslich sind und eine weite Anwendung in Chemie, Technik und Medizin besitzen,[3-6] ist Polyclar AT wasserunlöslich und praktisch gegen Säuren und Basen beständig. Im Folgenden soll nun untersucht werden, wie Polyclar AT als Austauscher für Uran angewendet werden kann. Um ein Verstopfen der Fritte des Austauscherrohres zu vermeiden, wurden die sehr feinen Partikel mit einer Korngröße kleiner als 70 Din durch Sieben entfernt.

2.1.1. Die Sorption und Elution des Urans an Polyclar AT

In rein wässerigen, salzsauren Lösungen bildet das Uranylion anionische Chlorokomplexe der Zusammensetzung $(UO_2Cl_3)'$ und $(UO_2Cl_4)''$. [7]

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß der Uranyl-Chlorokomplex sehr schnell und quantitativ von Polyclar AT sorbiert wird. Am besten eignete sich dazu der Aziditätsbereich von 0,5 bis 3n Salzsäure. Die schnelle quantitative Elution im Mikrogrammbereich bereitete jedoch anfangs Schwierigkeiten. Zur Auffindung der besten Elutionsmethode wurden etwa 0,5g Polyclar AT in einem Allihnschen Rohr mit 600 Mikrogramm Uran beladen und dann versucht, mit verschiedenen Lösungen das Uran zu eluieren. Die Bestimmung des Urans im Eluat erfolgte photometrisch nach der in Kap.2.1.3.4 gegebenen Vorschrift.

Die Ergebnisse der Elutionsversuche lassen sich in folgender Weise zusammenfasse:

1. Konzentrierte Salzsäure: Der Austauscher schrumpft geringfügig, das Uran wird nicht eluiert. Gleiche Ergebnisse wurden mit Perchlorsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure erhalten. Bei Verwendung großer Elutionsvolumina wird Uran teilweise (ca.20%) eluiert.

2. Gesättigte Natriumchlorid-Lösung: Hier sollte der Austausch des sauren Protons gegen Natrium-Ionen erreicht und das Uran als Natrium- Uranyl-Chlorokomplex eluiert werden. Es wird jedoch kein Uran abgelöst.

3. Natriumcarbonat-Lösung: Verdünnte Natriumcarbonat-Lösung (0,1m) eluiert etwa 60 % des sorbierten Urans. Gesättigte Natriumcarbonat-Lösung eluiert das Uran quantitativ. Hierbei quillt jedoch der Austauscher sehr stark,und die Durchlaufgeschwindigkeit wird unerträglich langsam.

4. Mit Wasser wird das Uran ebenfalls nicht quantitativ eluiert und mehr als 90 % des Urans bleiben auf dem Austauscher haften.

5. Ammoniakalische Thioglykolsäure-Lösung: Hier findet eine schnelle und quantitative Elution des Urans statt. Die Lösung kann anschließend sofort photometriert werden.

2.1.2. Die Kapazität von Polyclar AT bei der Sorption des Uran(VI)

Nachdem die günstigste Elutionsmethode gefunden war, wurde die Gesamtkapazität des Austauschers in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration ermittelt. Angeregt durch das anormale Elutionsverhalten und um bei später durchzuführenden Spezifitäten gegebenenfalls auf ein anderes Lösungsmittel ausweichen zu können, wurde ebenso die Kapazität in Abhängigkeit von der Konzentration aus Lösungen anderer Zusammensetzung bestimmt.
Bei sämtlichen Kapazitätsbestimmungen wurden 500mg vorgequollener Austauscher in ein Allihnsches Rohr eingeschlemmt, der Austauscher auf die gewünschte Konzentration eingestellt, bei gleicher Konzentration mit Uran voll beladen und mit 50ml nachgewaschen.
Die Eluierung und Bestimmung des Urans erfolgte mit Thioglykolsäure nach der in Kap. 2.1.3.4. angegebenen Vorschrift.
In Abbildung 1 ist die Gesamtkapazität für Uran pro Gramm Austauscher in Abhängigkeit von der Salzsäure-Konzentration aufgetragen. Auf die Form der Kurve wird in Kap. 2.3. näher eingegangen.

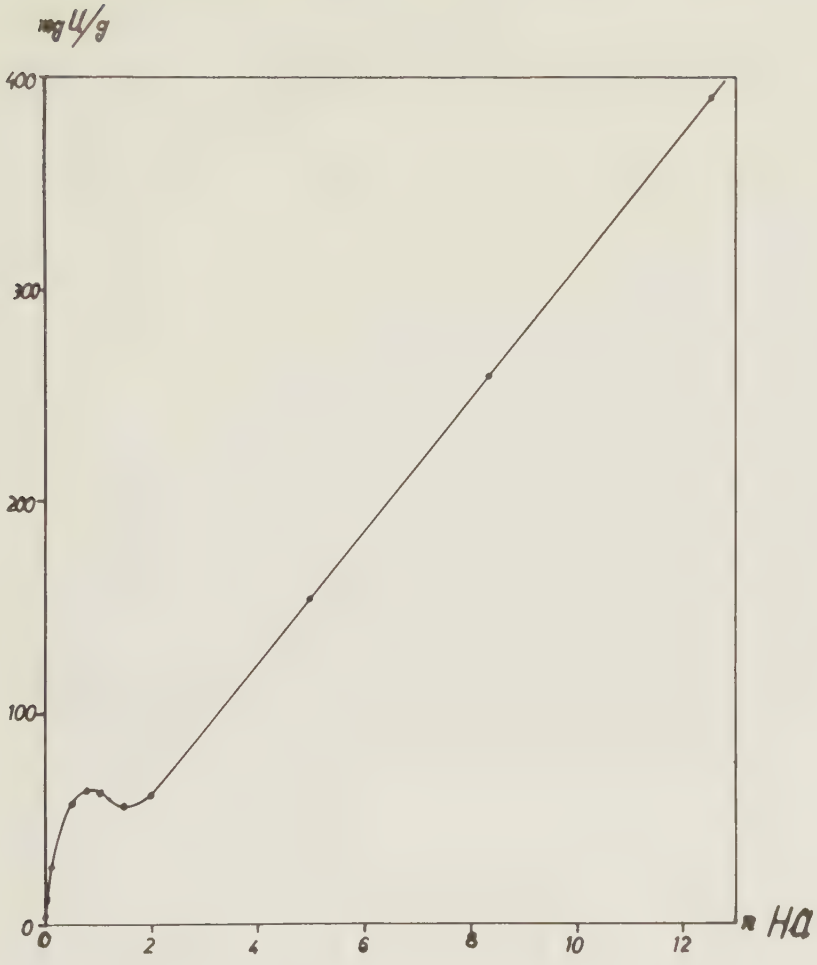


Abb. 1 Gesamtkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Salzsäure-Konzentration

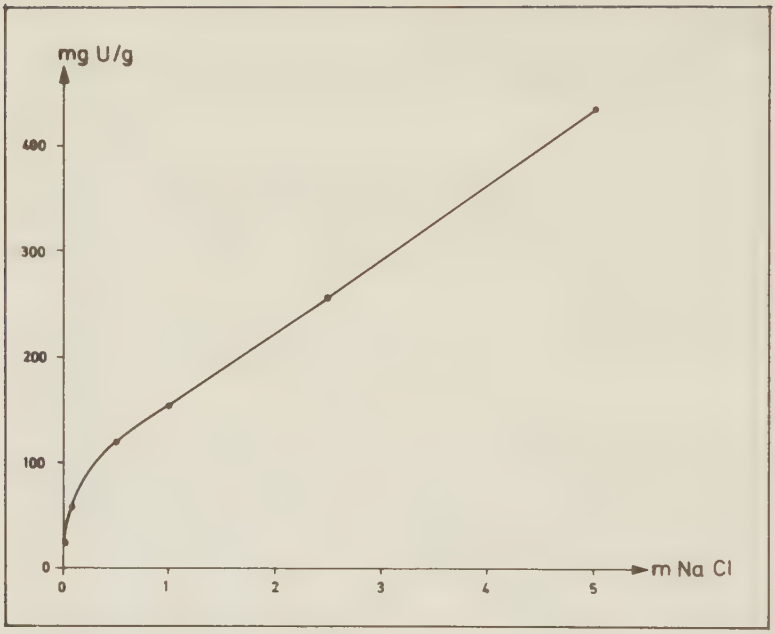


Abb. 2 Gesam tkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Natriumchlorid-Konzentration

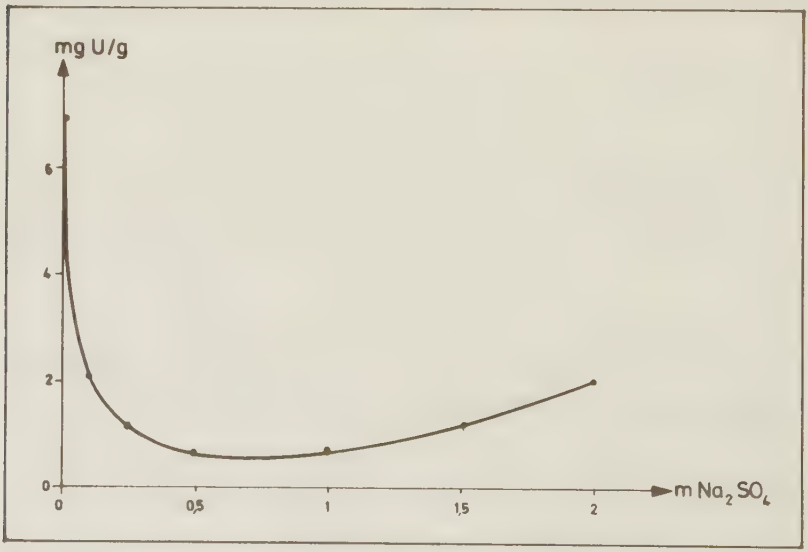


Abb. 3 Gesam tkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Natriumsulfat-Konzentration

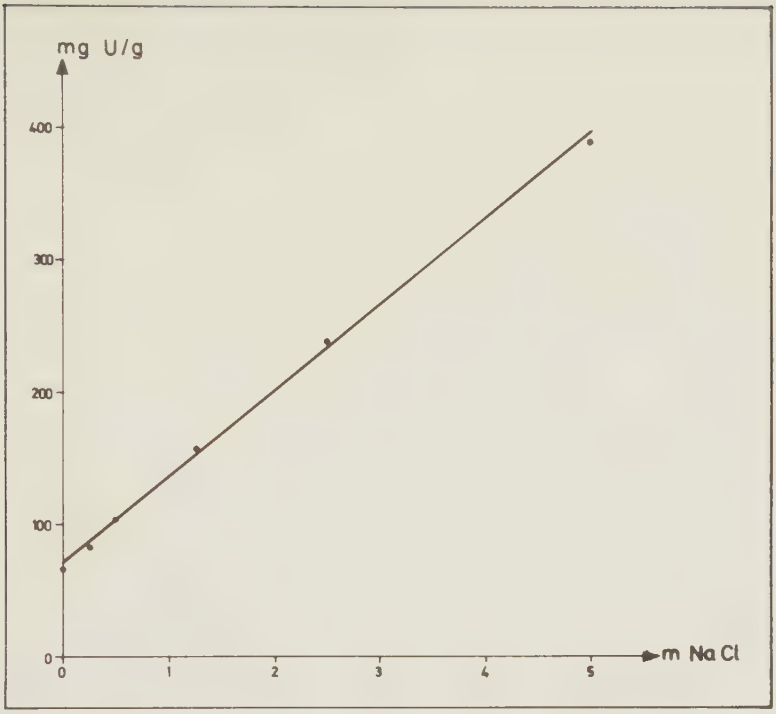


Abb. 4 Gesamtkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Natriumchlorid-Konzentration aus 1n Salzsäure

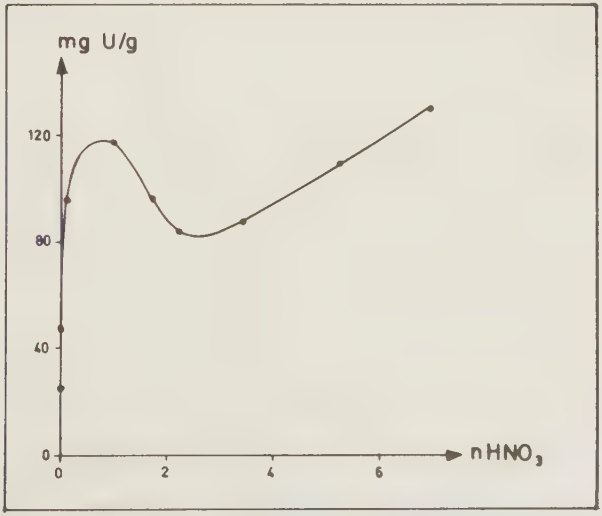


Abb. 5 Gesamtkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Salpetersäure-Konzentration

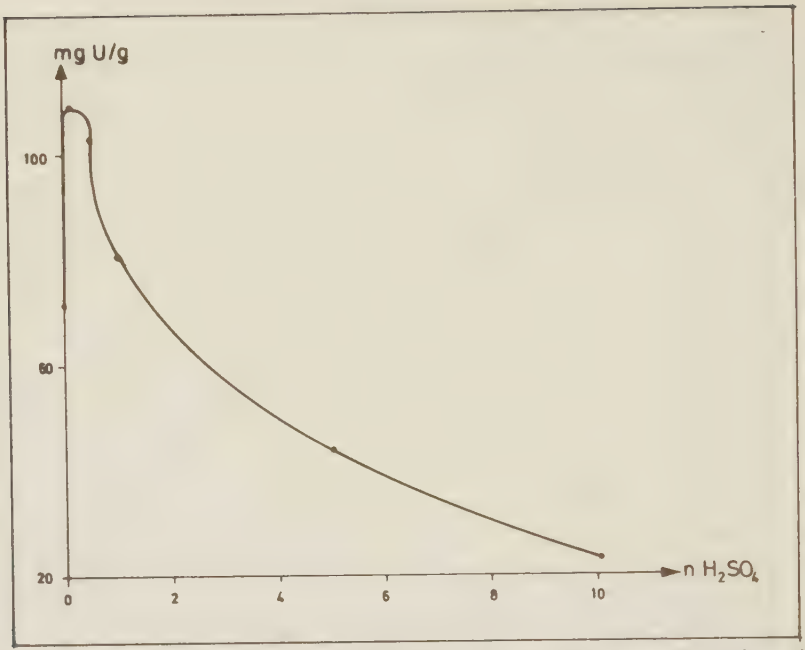


Abb. 6 Gesam tkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Schwefelsäure-Konzentration

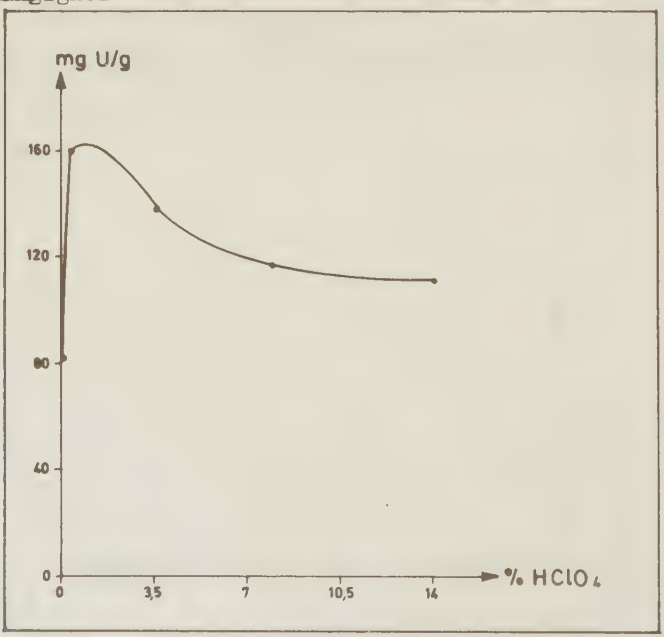


Abb. 7 Gesam tkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Perchlorsäure-Konzentration

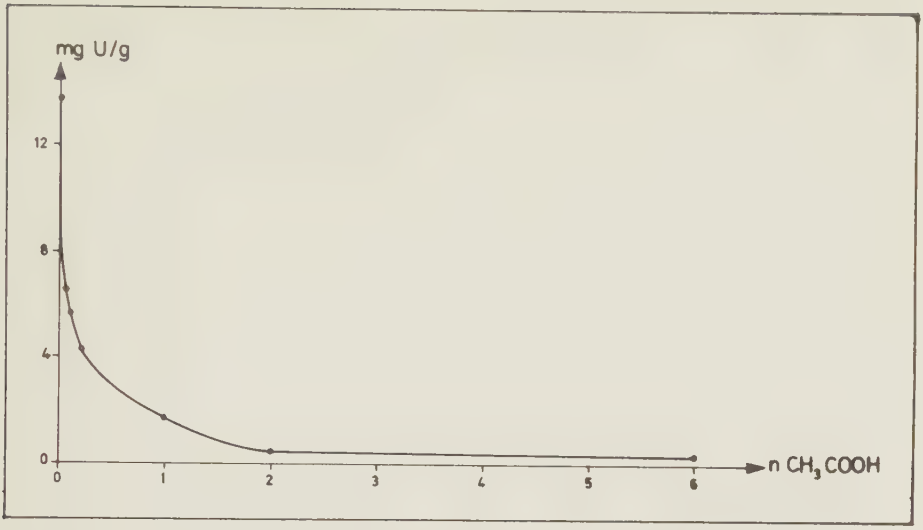


Abb. 8 Gesam tkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Essigsäure-Konzentration

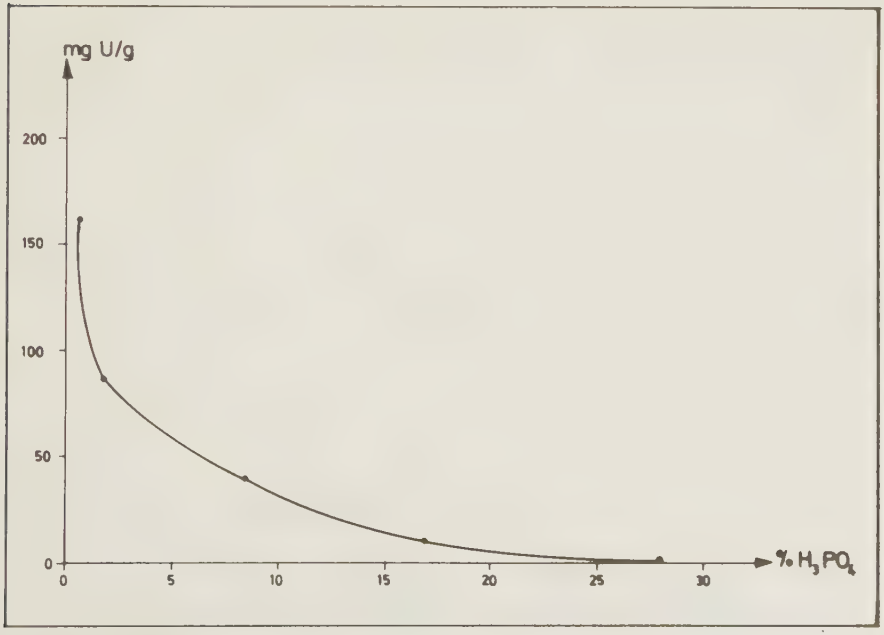


Abb. 9 Gesam tkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Phosphorsäure-Konzentration

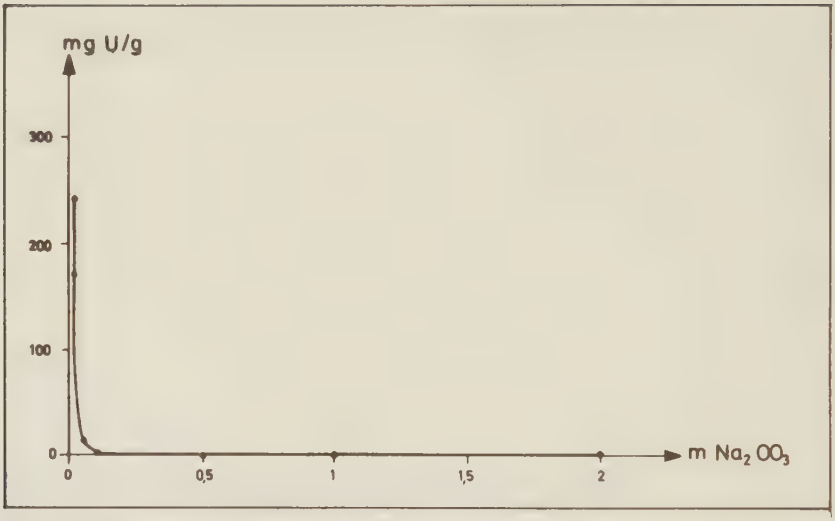


Abb. 10 Gesamtkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Natriumcarbonat-Konzentration

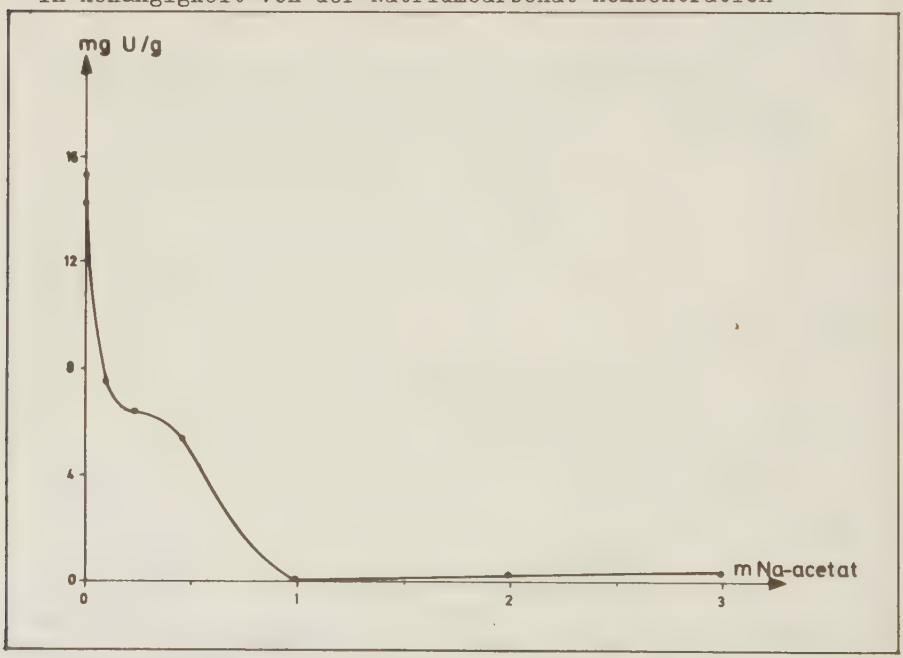


Abb. 11 Gesamtkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Natriumacetat-Konzentration

Die Bestimmung der Gesamtkapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT in Abhängigkeit von der Fluorwasserstoffsäure - - Konzentration konnte wegen der leichten Zerstörbarkeit der Glasfritte des Allihnschen Rohres nicht durchgeführt werden. Soviel steht fest : Auch aus fluorwasserstoffhaltiger Lösung wird Uran an Polyclar AT sorbiert .

Um zu prüfen , ob die bei der Sorption von Uran an Poyclar AT aus konzentrierter Salzsäure erzielbare Maximalkapazität sich noch weiter steigern läßt , wurden Sorptionen aus verdünnter und konzentrierter Lösung durchgeführt, die Calcium-,Lithium- oder Magnesiumchlorid enthielten . Die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 angegeben .

Tabelle 1 Die Kapazität der Sorption von Uran an Polyclar AT aus Calcium-, Magnesium- und Lithiumchlorid- Lösungen ohne Säurezusatz .

Molarität an Metall	Molarität an Chlorid	Kapazität mg Uran / g Polyclar AT
5m $CaCl_2$	10m	340,8
0,5m $CaCl_2$	1m	150,8
5m $MgCl_2$	10m	303,2
0,5m $MgCl_2$	1m	153,2
16m LiCl	16m	516,5

Wie aus den Abbildungen 1 bis 11 zu sehen ist , wird Uran sehr fest von Polyclar AT sorbiert . Dies erklärt die bei der Elution auftretenden Schwierigkeiten . Wird zum Beispiel das Uran aus salzsaurer Lösung als Chlorokomplex sorbiert und versucht mit Salpetersäure zu eluieren , so erfolgt eine Umkomplexierung in den Nitratokomplex $(UO_2(NO_3)_4)''$, der ebenfalls sehr fest gebunden wird .

Als Medium zur Abtrennung des Urans wurde Salzsäure gewählt. Abbildung 12 zeigt die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten der Sorption von Uran (VI) an Polyclar AT von der Salzsäure-Konzentration .

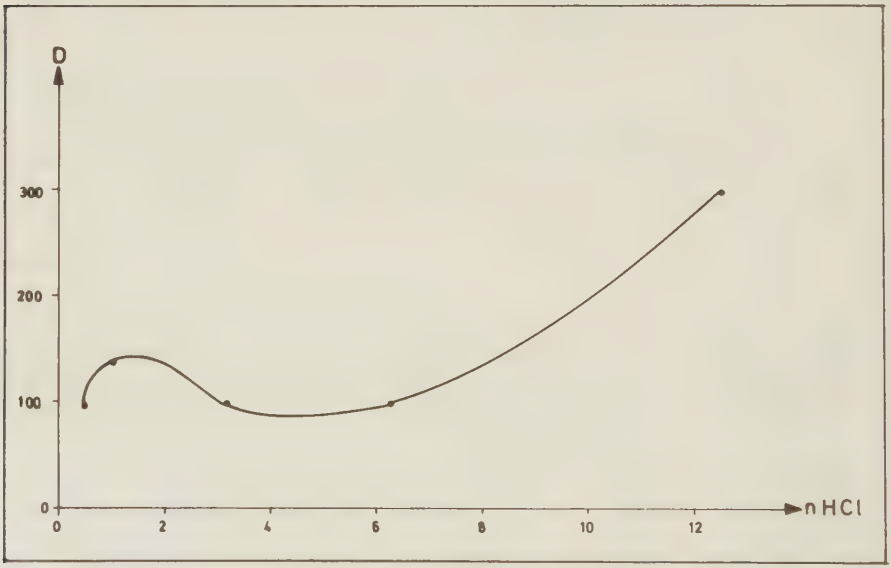


Abb. 12 Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten der Sorption von Uran an Polyclar AT von der Salzsäure-Konzentration

Wie aus Abbildung 12 ersichtlich , steigt der Verteilungskoeffizient nach Durchlaufen eines kleinen Maximums mit höherer Salzsäure-Konzentration stark an. Eine Sorption des Urans aus konzentrierter salzsaurer Lösung gestattet jedoch keine selektiven Trennungen , da unter diesen Bedingungen zahlreiche Elemente als anionische Chlorokomplexe coadsorbiert werden . Zweckmäßiger ist der Zusatz von Natriumchlorid zu verdünnt salzsauren Lösungen . Später durchgeführte Trennungen erfolgten aus 1n Salzsäure , die 10% Natriumchlorid enthielt . Gegenüber rein-wässeriger 1n Salzsäure steigt der Verteilungskoeffizient auf über 300 an .

2.1.3. Die photometrische Bestimmung des Urans

Am einfachsten ist im vorliegenden Fall die Photometrie in wässeriger Lösung als Ammoniumthioglykolat-Komplex ,da ja mit ammoniakalischer Thioglycolsäure Lösung das Uran eluiert wird .

2.1.3.1. Das Thioglycolsäure-Reagenz

Im ph-Bereich von 7 bis 11 bildet Uran (VI) mit Ammoniumthioglycolat einen orange gefärbten Komplex , dessen Farbintensität zur photometrischen Bestimmung des Urans herangezogen werden kann .[8-12] Wird die Extinktion des Komplexes bei 380 nm gemessen , so eignet sich dieses Verfahren zur genauen Bestimmung des Urans im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,6 mg.[9]

Die Methode wird durch viele Fremd-Ionen gestört , die entweder selbst eine Farbreaktion liefern (Fe,Co,Ni,Cu,Bi)

oder in ammoniakalischer Lösung ausfallen (Al,Th,Cr,Ti,Mg) und setzt daher eine selektive Trennung des Urans voraus .

2.1.3.2. Arbeitsvorschrift zur Sorption und anschließenden photometrischen Bestimmung des Urans

Vorbereiten der Austauschersäule

Etwa 0,5 bis 2,0g Polyclar AT werden mindestens eine halbe Stunde lang in Wasser oder verdünnter Salzsäure (etwa 1n) vorgequollen und in ein Allihnsches Rohr mit einer Fritte G 2 oder G 3 , das auf einem Wittschen Topf aufgesetzt ist , unter kräftigem Saugen eingefüllt. Nachdem fast alle über dem Austauschermaterial stehende Flüssigkeit abgesaugt ist, wird mit wenig Wasser die Wandung des Rohres gespült und anschließend mit 20 ml 1n Salzsäure, die 10% Natriumchlorid enthält, der Austauscher auf die Sorptionsazidität eingestellt. Die Säule ist damit einsatzbereit .

Es muß darauf geachtet werden, daß sich über dem Austauscher immer etwas Flüssigkeit befindet, da es beim Trockensaugen zu Rißbildungen in der Austauscherschicht kommt .

2.1.3.3. Die So rption des Urans

Die etwa 1n salzsaure Probelösung, 1,7 molar an Natriumchlorid, deren Volumen bis 250 ml betragen darf und 100-1000 Mikrogramm Uran enthalten kann, wird durch die vorbereitete Austauschersäule gesaugt,Dabei ist die Tropfgeschwindigkeit so einzustellen, daß unter der Fritte des Allihnschen Rohres keine Blasenbildung auftritt.

Nachdem die Probelösung durchgesaugt ist, wird mit etwa 50 ml 1n Salzsäure , 1,7 molar an Natriumchlorid in mehreren kleinen Portionen gewaschen , wobei darauf zu achten ist , daß auch die Wandungen des Rohres gut abgespült werden .

2.1.3.4. Elution und Photometrie des Urans

Nach dem Waschen wird fast zur Trockene abgesaugt und mit ammoniakalischer Thioglycolsäure-Lösung (Herstellung siehe Kap. 2.1.3.5.) in einen 50ml Meßkolben eluiert . Nach Elution mit etwa 40 ml Thioglycolsäure-Lösung wird bis zur Eichmarke aufgefüllt und in 2 cm Küvetten bei 380 nm gegen ammoniakalische Thioglycolsäure als Blindlösung photometriert .
Die Messungen erfolgten an einem Photometer PMQ II der Firma Zeiss .

2.1.3.5. Herstellung der ammoniakalischen Thioglycolsäure- - Lösung

50 ml Thioglycolsäure werden in einem 500 ml Meßkolben mit 250 ml destilliertem Wasser versetzt . Unter Umschwenken bei Wasserkühlung wird mit verdünntem Ammoniak (konz. Ammoniak 1:1 verdünnt)bis zur Eichmarke aufgefüllt. Das Reagenz ist sofort gebrauchsfertig und bei Aufbewahrung an einem dunkelen Ort mehrere Wochen haltbar .

2.1.3.6. Die Aufstellung der Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve kann ein vereinfachtes Verfahren angewendet werden : Die schwach salzsaure Uranstammlösung wird direkt in einen 50 ml Meßkolben pipettiert und mit ammoniakalischer Thioglycolsäure-Lösung bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Eichkurve für den Bereich 60-900 µg ist in Abbildung 13 widergegeben.

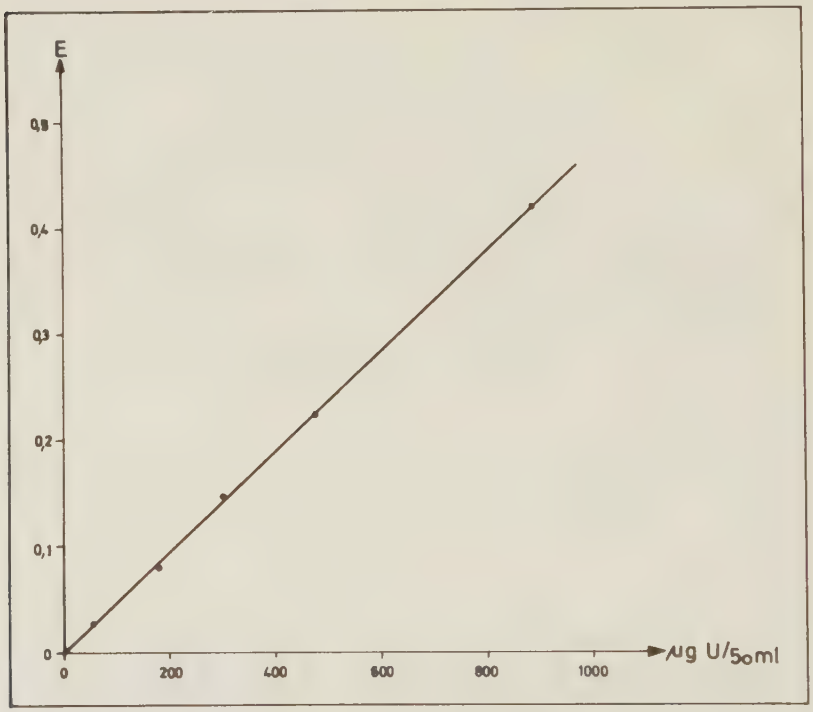


Abb. 13 Eichkurve zur Bestimmung des Urans mit Ammoniumthioglycolat (gemessen bei 380 nm in 2 cm Küvetten an einem PMQ II der Firma Zeiss gegen ammoniakalische Thioglycolsäure als Blindlösung)

2.2. Die Spezifitäten der Urantestimmung neben verschiedenen Begleitionen

2.2.1. Die Spezifitäten neben Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium

Alle Metalle wurden als Chloride eingesetzt. Sie bilden unter den Sorptionsbedingungen keine Chlorokomplexe und werden nicht vom Austauscher sorbiert. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt .

Tabelle 2 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	U(VI) : Begleition	
597,0	599,0	+0,3	K^+	390	1:	655
477,6	475,4	-0,5		1960	1:	4100
238,8	241,5	+1,1		3910	1:	16400
358,2	361,4	+0,9		15640	1:	43700
358,2	360,0	+0,5		39100	1:	109000
298,5	297,5	-0,3	Na^+	1150	1:	3840
358,2	361,0	+0,8		9200	1:	25600
238,8	236,8	-0,8		12500	1:	52300
298,5	300,0	+0,5		23000	1:	77000
238,8	242,0	+1,3		35500	1:	148000
597,0	600,0	+0,5	Ca^{2+}	400	1:	660
477,6	472,8	-1,0		2000	1:	4200
358,2	360,5	+0,6		4000	1:	11200
298,5	295,0	-1,2		12000	1:	40300
238,8	240,8	+1,0		20040	1:	84000
179,1	180,5	+0,8		24050	1:	134000

Tabelle 2 (Fortsetzung)

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	U(VI) : Begleit-ion
597,0	597,0	0	Mg^{2+}	1210	1 : 2020
358,2	360,0	+0,5		2400	1 : 6780
477,6	475,5	-0,4		9730	1 : 20400
358,2	361,2	+0,8		12100	1 : 33800
358,2	362,5	+1,2		24320	1 : 67800
238,2	240,0	+0,8		24320	1 : 102000

2.2.2. Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Eisen , Kobalt, Nickel, Kupfer und Aluminium

Die Metalle wurden als Chloride eingesetzt. Sie bilden unter den Sorptionsbedingungen keine Chlorokomplexe und werden vom Austauscher nicht sorbiert. Dennoch ist eine Vorreinigung empfehlenswert, beim Eisen(III)chlorid unbedingt notwendig. Die im Eisen(III)chlorid enthaltenen Verunreinigungen bestehen mit Sicherheit nicht aus Uran , sondern vermutlich aus Wismut. Die Vorreinigung erfolgte aus 1n salzsaurer Lösung, 1,7 molar an Natriumchlorid . Die gefundenen Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Eisen Kobalt, Nickel, Kupfer und Aluminium

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	U(VI) : Begleit-ion
597,0	593,0	-0,6	Fe^{3+}	300	1 : 500
597,0	598,5	+0,3		600	1 : 1000
597,0	591,8	-0,7		1200	1 : 2000
597,0	594,7	-0,5		3000	1 : 5000
597,0	600,2	+0,6		6000	1 : 10000
597,0	596,5	-0,1	Co^{2+}	600	1 : 1000
597,0	598,7	+0,3		1800	1 : 3000
597,0	592,8	-0,7		2400	1 : 4000
597,0	600,1	+0,5		6000	1 : 10000
597,0	594,6	-0,4		10000	1 : 16700
597,0	605,5	+1,4		14400	1 : 24000
597,0	596,4	-0,1	Ni^{2+}	100	1 : 170
597,0	598,8	+0,3		860	1 : 1430
597,0	591,5	-0,9		2200	1 : 3670
597,0	601,3	+0,7		6000	1 : 10000
597,0	592,7	-0,7		15000	1 : 25100
597,0	600,5	+0,6		19500	1 : 32700
597,0	607,4	+1,7		24800	1 : 41500
597,0	598,2	+0,2	Cu^{2+}	150	1 : 250
597,0	596,3	-0,1		600	1 : 1000
597,0	599,5	+0,4		1000	1 : 1700
597,0	592,3	-0,8		3500	1 : 5900
597,0	606,9	+1,6		9000	1 : 15000
597,0	600,3	+0,5		13000	1 : 21800
597,0	593,0	-0,7		20000	1 : 33500
597,0	611,1	+2,3		30000	1 : 50300

Tabelle 3 (Fortsetzung)

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	U(VI) : Begleit-ion
597,0	599,6	+0,4	Al^{3+}	150	1 : 252
597,0	596,5	-0,1		500	1 : 840
597,0	598,7	+0,3		1500	1 : 2 520
597,0	593,3	-0,6		7000	1 : 11 820
597,0	601,0	+0,6		10000	1 : 16 800
597,0	603,7	+1,1		20000	1 : 33 500
597,0	601,4	+0,7		29000	1 : 48 600

2.2.3. Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Mangan, Chrom, Titan und Wismut

Die Metalle wurden als Chloride eingesetzt. Mangan und Chrom stören die Uranbestimmung nicht. Bei hohen Uran:Chrom Verhältnissen wurde mit 40 ml 1 :10 verdünnter Perchlorsäure nachgewaschen (≙0,7n). Titan(III)chlorid stört ebenfalls nicht. Es enthält jedoch Verunreinigungen, die durch eine Vorreinigung aus 1n salzsaurer Lösung, 1,7 molar an Natriumchlorid, beseitigt werden müssen. Wismut bildet unter den Sorptionsbedingungen Chlorokomplexe, die von Polyclar AT sehr fest gebunden werden und mit der Sorption des Urans konkurrieren. Nachwaschen mit 7% iger Perchlorsäure oder 1n Fluorwasserstoffsäure nach der Sorption beheben die Störung nicht. Dennoch ist eine Trennung des Urans von Wismut möglich, wenn mit 50 ml 1n Salpetersäure vor der Elution nachgewaschen wird. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Höhere Uran : Wismut Spezifitäten lassen sich nur erzielen, wenn eine größere Austauschermenge verwendet wird, deren Gesamtkapazität jedoch größer sein muß, als die Summe aus Uran- und Wismutkapazität.

Tabelle 4 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Mangan, Chrom, Titan und Wismut

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	U(VI) : Begleition
597,0	600,0	+0,5	Mn^{2+}	180	1 : 3 00
358,2	356,7	-0,4		916	1 : 2 560
238,2	240,0	+0,8		916	1 : 3 840
358,2	360,7	+0,7		3 660	1 : 10 200
597,0	588,0	-1,5		18 310	1 : 30 700
358,2	360,0	+0,5	Cr^{3+}	330	1 : 915
298,5	296,4	-0,7		660	1 : 2 200
238,8	241,3	+1,0		990	1 : 4 100
238,8	242,6	+1,6		4 920	1 : 20 600
597,0	596,5	-0,1	Ti^{3+}	72	1 : 120
298,5	300,0	+0,5		360	1 : 1 200
298,5	295,3	-1,1		1 080	1 : 3 600
238,8	242,2	+1,4		3 240	1 : 13 500
597,0	598,5	+0,3	Bi^{3+}	1,67	1 : 2,8
238,8	236,5	-1,0		1,67	1 : 5,6
358,2	361,0	+0,8		3,34	1 : 9,3
179,1	181,0	+1,1		3,34	1 : 19
298,5	300,4	+0,6		8,4	1 : 28
238,8	240,5	+0,7		8,4	1 : 35
238,8	241,4	+1,2		11,7	1 : 49

2.2.4. Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Thorium

Thorium bildet unter den Sorptionsbedingungen keinen Chlorokomplex. Da es aber durch Spuren von Uran verunreinigt ist, muß es sorgfältig aus 1n salzsaurer Lösung, die 20% Natriumchlorid enthält,gereinigt werden.

Um zu prüfen, ob die Trennung quantitativ verläuft, wurde der Thoriumgehalt des Eluats der Sorption mit Thorin photometriert. Thorin ist der Trivialname für das Natriumsalz der o-((2-Hydroxy-3,6-disulfo-1 naphthyl)azo)-benzol-arsonsäure. Thorium bildet mit Thorin bei ph 0,5-1,2 eine orangerote Färbung.[61]

Ein aliquoter Teil des Eluats der Sorption wurde mit 25 ml Wasser verdünnt, mit 2 ml 0,1%iger wässeriger Thorinlösung versetzt, mit Puffer ph 0,8 auf 50 ml aufgefüllt und bei 545 nm in 2 cm Küvetten gegen den Blindwert gemessen. Die Trennung Uran - Thorium verläuft quantitativ. Abbildung 14 zeigt die Eichkurve zur Bestimmung des Thoriums mit Thorin. Die erreichten Spezifitäten sind in Tabelle 5 aufgeführt .

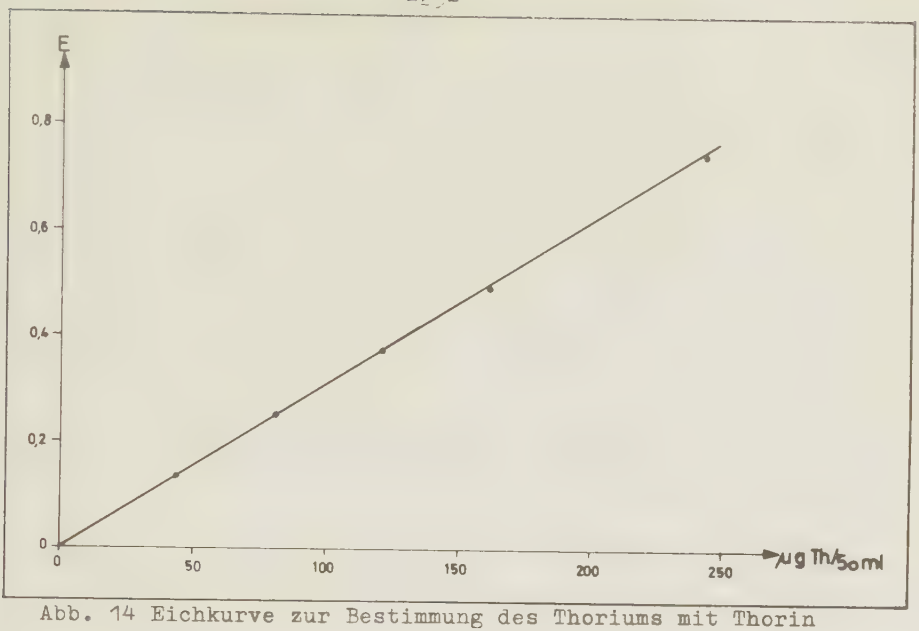


Abb. 14 Eichkurve zur Bestimmung des Thoriums mit Thorin

Tabelle 5 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Thorium

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	U(VI) : Begleit-ion
597,0	597,0	0	Th^{4+}	10	1 : 17
597,0	595,8	-0,2		100	1 : 170
597,0	599,5	+0,5		250	1 : 420
597,0	592,9	-0,8		500	1 : 840
597,0	596,6	-0,1		500	1 : 840
597,0	601,2	+0,7		750	1 : 1 260
597,0	600,3	+0,5		750	1 : 1 260
597,0	595,4	-0,3		1 000	1 : 1 680
358,2	357,5	-0,3		720	1 : 2 010
298,5	300,4	+0,6		1 440	1 : 4 830
238,8	241,0	+0,9		2 160	1 : 9 040
179,1	182,0	+1,6		2 880	1 : 16 060

2.2.5. Die Bestimmung des Urans neben Fluorid, Nitrat , Sulfat und Phosphat

Die Bestimmung des Urans wird durch die genannten Anionen nicht beeinträchtigt. Jedoch ist der Probelösung soviel festes Natriumchlorid zuzusetzen, daß die Lösung etwa 20% NaCl enthält. Fluorid wurde als Kaliumfluorid, Nitrat als Salpetersäure, Sulfat als Schwefelsäure und Phosphat als Phosphorsäure eingesetzt. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Fluorid, Nitrat, Sulfat und Phosphat

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	U(VI) : Begleition
597,0	595,0	-0,3	F'	19	1 : 32
417,9	422,5	+1,1		190	1 : 460
358,2	360,5	+0,6		380	1 : 1 060
298,5	297,0	-0,5		950	1 : 3 180
238,8	240,3	+0,6		1520	1 : 6 350
597,0	601,0	+0,6	NO_3'	900	1 : 1 510
358,2	356,4	-0,8		1 800	1 : 5 000
298,5	298,5	0		2 700	1 : 9 050
298,5	299,4	+0,3		5 400	1 : 18 100
238,8	236,5	-1,0		9 000	1 : 37 600
597,0	599,4	+0,4	SO_4''	170	1 : 290
358,2	360,6	+0,7		340	1 : 950
298,5	295,7	-1,0		680	1 : 2 280
238,8	237,0	-0,7		1 700	1 : 7 100
238,8	240,2	+0,6		8 500	1 : 35 600

Tabelle 6 (Fortsetzung)

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	U(VI) : Begleit-ion
597,0	601,0	+0,6	$PO_4^{'''}$	15	1 : 25
358,2	360,5	+0,6		150	1 : 420
477,6	474,5	-0,7		610	1 : 1 270
298,5	295,4	-1,0		1 220	1 : 4 080
298,5	294,7	-1,3		7 600	1 : 25 400

2.2.6.Die Bestimmung des Urans in einigen Modellösungen

Die Tabelle 7 zeigt die Bestimmung des Urans in drei Modellösungen. Die Metalle wurden als Chloride eingesetzt. Vor dem Zusatz von Uran wurden die Modellösungen vorgereinigt.

Tabelle 7 Bestimmung des Urans in drei Modellösungen

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleitionen Ion	g	U(VI) : Begleit-ion
238,8	241,0	+0,9	Al^{3+}	7,0	1 : 29 200
			Fe^{3+}	3,0	1 : 12 500
			Co^{2+}	4,8	1 : 20 000
			Ni^{2+}	6,6	1 : 27 600
			Cu^{2+}	9,0	1 : 37 600
			Th^{4+}	1,5	1 : 6 270
298,5	301,8	+1,1	Ca^{2+}	6,0	1 : 20 150
			Mg^{2+}	4,8	1 : 16 000
			Mn^{2+}	3,7	1 : 12 400
			Al^{3+}	5,2	1 : 17 400
			Th^{4+}	4,3	1 : 14 500
238,8	237,0		Cu^{2+}	4,6	1 : 19 200
			Ni^{2+}	3,2	1 : 13 400
			Co^{2+}	3,3	1 : 13 800
			Cr^{3+}	2,0	1 : 8 300
			Th^{4+}	1,1	1 : 4 600

2.2.7. Zusammenfassung der Bestimmung des Urans durch Sorption an Polyclar AT

Uran(VI) wird in salzsaurer natriumchloridhaltiger Lösung von Poyclar AT quantitativ sorbiert . Mit ammoniakalischer Thioglycolsäure Lösung ist das Uran schnell und quantitativ eluierbar . Die photometrische Bestimmung kann anschließend in der wäßrigen Phase durchgeführt werden, wobei die Elutionslösung gleichzeitig das Reagenz für die Photometrie darstellt. Eine Bestimmung ist in 10 bis 40 Minuten durchführbar, wobei der Zeitbedarf in erster Linie durch die Sorptionsdauer bestimmt wird. Große Flüssigkeitsvolumina bedingen längere Sorptionszeiten.Der Fehler der Bestimmung beträgt $\pm$ 2 Prozent. In Tabelle 8 sind die erreichten Spezifitäten zusammengefaßt. Wird an Stelle des relativ unempfindlichen Thioglycolsäure Reagenzes ein empfindlicheres eingesetzt, so lassen sich sämtliche in Tabelle 8 angeführten Spezifitäten steigern . Die Anwendung eines anderen Reagenzes setzt jedoch gesättigte Natriumcarbonat Lösung als Elutionsmittel voraus. Unter diesen Bedingungen vermindert sich die Durchlaufgeschwindigkeit sehr stark. Zusätzlich kann praktisch nicht mit Unterdruck gesaugt werden, weil durch Verdampfen geringer Flüssigkeitsmengen es bereits zur Auskristallisation und somit Verstopfung an der Frittenunterseite kommt.

Eine weitere Möglichkeit die Spezifitäten zu erhöhen besteht darin, das Uran nicht photometrisch, sondern durch Messung seiner Strahlung zu erfassen.

Tabelle 8 Zusammenfassung der Spezifitäten der Trennung des Urans von anderen Anionen und Kationen durch Sorption an Poyclar AT

Begleition	Uran : Begleition
Natrium	1 : 148 000
Kalium	1 : 109 000
Calcium	1 : 134 000
Magnesium	1 : 102 000
Eisen	1 : 12 500
Kobalt	1 : 24 000
Nickel	1 : 41 500
Kupfer	1 : 50 300
Aluminium	1 : 48 600
Mangan	1 : 30 700
Chrom	1 : 20 600
Titan	1 : 13 500
Wismut	1 : 49
Thorium	1 : 16 000
Fluorid	1 : 6 400
Nitrat	1 : 38 000
Sulfat	1 : 35 600
Phosphat	1 : 25 400

2.2.8. Die Elution des Urans von Polyclar AT mit Wasser

Mikrogrammengen von Uran lassen sich nach der Sorption an Polyclar AT mit Wasser nur teilweise eluieren. Im Milligrammbereich wird aber das Uran fast vollständig eluiert. In Abbildung 15 ist die Elutionskurve des Urans, sorbiert an Polyclar AT, mit Wasser wiedergegeben. 1g Polyclar AT wurde aus 1n Salzsäure mit Uran voll beladen. Danach wurde mit 100 ml 1n Salzsäure nachgewaschen. Eluiert wurde mit Wasser in 5 ml Portionen und im Eluat das Uran mit ammoniakalischer Thioglycolsäure Lösung photometrisch bestimmt. Es wurde sehr langsam, nur durch die Schwerkraft eluiert.

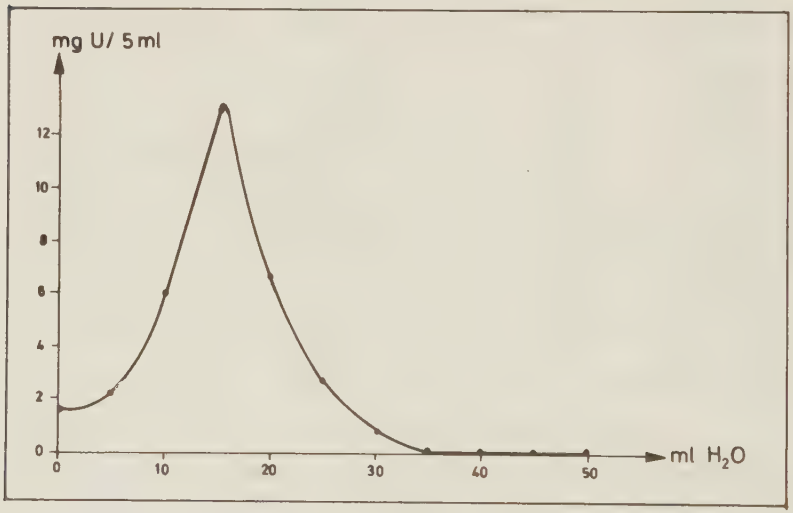


Abbildung 15 Eluierungskurve von Uran, sorbiert an Polyclar AT, mit Wasser

Die Elutionskurve zeigt einen symmetrischen Verlauf. Dies bedeutet , daß die Austauschisotherme linear verläuft und der Verteilungskoeffizient des Urans zwischen Wasser und Austauscher konzentrationsunabhängig ist.Aus Abbildung 15 ist das Retentionsvolumen mit 15 ml zu entnehmen. Daraus läßt sich die Anzahl der theoretischen Böden berechnen nach : [39-40]

$$n = 8\frac{(V + \bar{V}_i)^2}{b^2}$$

Hierin bedeuten : V : Zwischenkornvolumen der Säule

$\bar{V}_i$: Retentionsvolumen der betrachteten Bande i

b : Breite der Bande beim Punkt 0,368 der Bandenhöhe

Mit den Werten aus Abbildung 15 ergibt sich eine Anzahl von 11 theoretischen Böden für die verwendete Säule bei der Elution des Urans unter den angegebenen Bedingungen.Daraus folgt für HETP ein Wert von 1,5 mm .

2.3. Die mögliche Sruktur der Uran-Polyclar AT Verbindung

2.3.1. Aus der Literatur ist bekannt, daß Verbindungen von Carbonsäureamiden mit Übergangsmetallsalzen nur eine geringe Verschiebung der Amidbande I (etwa 5 bis 15 cm^{-1}) gegenüber dem jeweiligen flüssigen oder kristallinen Carbonsäureamid im IR-Spektrum zeigen.[13-26] Hier wird allgemein angenommen, daß die Koordination des Übergangsmetallions am Sauerstoffatom der Amidgruppe erfolgt.
Verbindungen von Carbonsäureamiden mit Säuren, die nicht komplex sind, zeigen allgemein eine Verschiebung der Amidbande I um mehr als 30 cm^{-1} in das Gebiet 1670-1700 cm^{-1} , je nach Art des Amides. Mit einiger Wahrscheinlichkeit erfolgt die Protonisierung des Amides am Sauerstoffatom.[27]

Für Polyamide sollten gleiche Ergebnisse erwartet werden, wobei im speziellen Fall des Polyclar AT berücksichtigt werden muß, daß es als polymeres cyclisches Amid kein freies Wasserstoffatom am Stickstoffatom trägt und durch die Alkylsubstitution am Stickstoffatom eine gewisse sterische Hinderung zu erwarten ist.

2.3.2. IR - Spektren der Sorption von Uran an Polyclar AT

Zur Klärung der Frage nach dem Mechanismus der Sorption des Urans an Polyclar AT können einmal die IR-Spektren des beladenen und unbeladenen Austauschers dienen, andererseits gibt die Analyse des Austauschers bei maximaler Beladung wertvolle Aufschlüsse.
Das IR-Spektrum des unbeladenen Polyclar AT ist in der Abbildung 16 wiedergegeben. Es wurde von 4000- 1350 cm^{-1} in Fluorcarbonöl und von 1350-300 cm^{-1} in Nujol aufgenommen. Die AmidbandeI ist bei 1658 cm^{-1} anzunehmen, die ν CN Bande bei 1286 cm^{-1} .

Belädt man Polyclar AT mit Uran, so sollte bei Koordination der komplexen Säure über den Sauerstoff der Carbonylgruppe, eine Verschiebung der ν CO Absorptionsfrequenz zu längeren Wellenlängen hin erwartet werden. Im Falle einer Koordination über den Stickstoff sollte die ν CN Bande verschoben werden.

In Abbildung 17 ist das IR-Spektrum von Polyclar AT, beladen mit Uran aus 12,5n salzsaurer Lösung, wiedergegeben. Die ν CN Bande ist nur geringfügig von 1286 cm^{-1} im unbeladenen Austauscher nach 1288 cm^{-1} im beladenen Zustand verschoben.

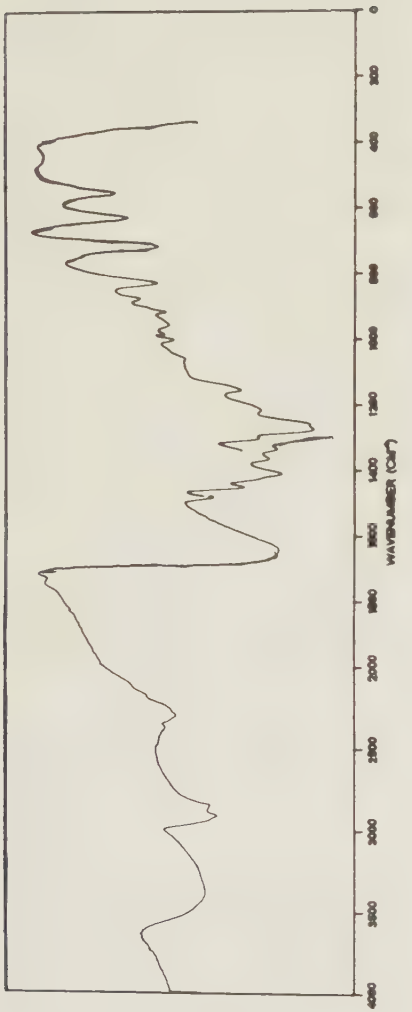


Abb. 16 IR-Spektrum von unbeladenem Polyclar AT

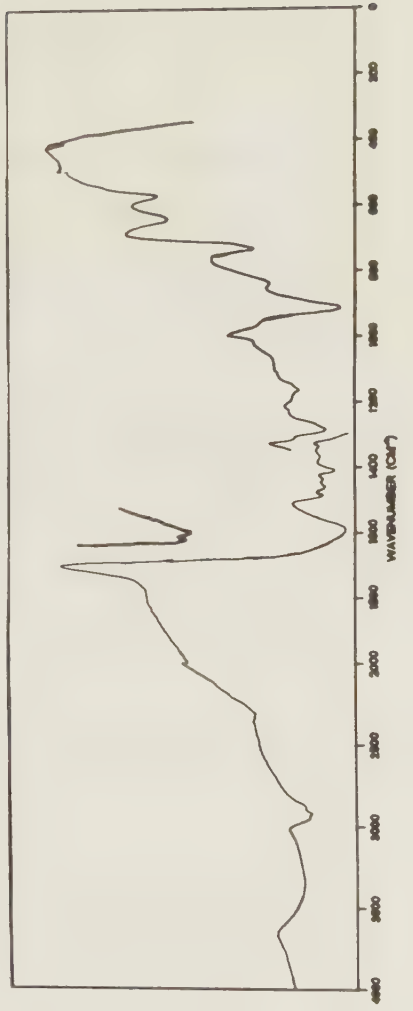


Abb. 17 IR- Spektrum von Polyclar AT, beladen mit Uran aus 12,5n salzsaurer Lösung

Dieses Ergebnis scheint eine Koordination des Urans über den Stickstoff auszuschließen. Gestützt wird diese Annahme durch die starke Verschiebung der νCO Absorptionsfrequenz von 1658 cm^{-1} im unbeladenen Austauscher nach 1625 cm^{-1} im beladenen Zustand. Die weite Verschiebung um 33 cm^{-1} nach längeren Wellenlängen hin, läßt eine Koordination des Urans am Carbonylsauerstoff wahrscheinlich erscheinen. Überlagert wird die νCO Bande durch intensive Absorption des UO_2^{2+} -Ions bei 1600 cm^{-1} .

Die Analyse des aus 12,5n Salzsäure beladenen Austauschers ergab folgende Werte, die auf einen 1:6-Komplex hindeuten :

$((C_6H_9NO)_6\ H_2(UO_2Cl_4))_n$

Molgewicht der kleinsten Sorptionseinheit : 666,88

Element bestimmt	berechnet	gefunden	Abweichung %
Uran	35,70%	36,84%	+3,2%
Chlorid	13,12%	12,83%	-2,2%
Stickstoff	7,78%	7,27%	-6,6%

Die Ergebnisse der IR-Spektren und der Analyse des vollbeladenen Austauschers lassen die in Abbildung 18 wiedergegebene Struktur möglich erscheinen.

Je ein Proton der komplexen Säure wird von zwei Carbonylsauerstoffatomen koordinativ gebunden. Zwei weitere Carbonylsauerstoffatome koordinieren direkt am Uran und bestätigen die Erfahrung, daß ein Übergangsmetallion im Austauscher bestrebt ist, eine möglichst hohe Koordinationszahl zu erreichen, in diesem Fall für das Uran die Koordinationszahl 8 .

Die vorgeschlagene Struktur ist sterisch möglich, wie sich beim Bau eines "ball and stick" Modells zeigt, jedoch müssen die Pyrrolidonringe mindestens zwei verschiedenen polymeren Ketten angehören.

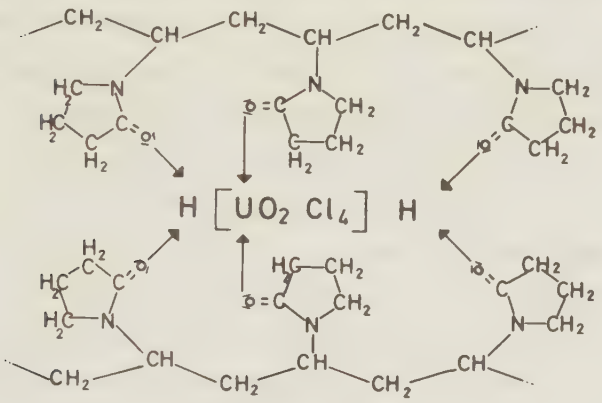


Abb. 18 Strukturvorschlag zur Sorption des Urans aus 12,5n Salzsäure an Polyclar AT

Die Annahme der Koordination des Urans über den Carbonylsauerstoff im Polyclar AT wird gestützt durch Arbeiten von Madan und Sturr,[28] welche Pyrrolidon und N-Methyl-Pyrrolidon als Liganden in anorganischen Komplexen untersuchten. Sie interpretieren die Verschiebung der ν CO Absorptionsfrequenz nach längeren Wellenlängen hin als Koordination über den Sauerstoff. In weiteren Arbeiten über cyclische Amide als Liganden in Komplexen wurden stets Verschiebungen der ν CO Frequenz nach längeren Wellenlängen hin gefunden und als Koordination über den Carbonylsauerstoff gedeutet.[29-31]

Polyvinylpyrrolidon besitzt in seinen Reaktionen gegenüber komplexen Säuren zwei Reaktionsmöglichkeiten. Einmal kann es mit dem Zentralatom des Komplexes, zum anderen mit dem sauren Proton reagieren. Durch die Reaktion mit dem Proton einer Säure sollte die Möglichkeit bestehen, jede Säure , wenn auch nur schwach, zu sorbieren. Zur Prüfung dieser Frage und um zu klären, ob andere Säuren nach dem gleichen Mechanismus wie $H_2(UO_2Cl_4)$ gebunden werden, wurde sowohl Polyclar AT als auch wasserlösliches Polyvinylpyrrolidon (Molekulargewicht 360 000 K 90 der Firma SERVA) mit verschiedenen Säuren beladen.
In Abbildung 19 ist das IR-Spektrum von Polyclar AT, beladen mit $H(AuCl_4)$ aus 6,25n salzsaurer Lösung wiedergegeben. Die Lage der νCN Schwingung bleibt praktisch unverändert. Die ν CO Bande ist um 20 cm^{-1} nach 1638 cm^{-1} verschoben. Dies deutet auf Koordination über den Carbonylsauerstoff.

Spektren der Sorption von Permangansäure und Chromsäure lassen sich nicht erhalten, weil bei der Permangansäure Reduktion in wenigen Minuten, bei der Chromsäure innerhalb weniger Stunden eintritt. Auch UranVI wird sehr langsam, durch Licht allerdings katalysiert, zum Uran IV reduziert, welches von Polyclar AT nicht sorbiert wird.

Uran läßt sich mit gutem Verteilungskoeffizient nicht nur aus salzsaurer Lösung an Polyclar AT sorbieren, sondern aus fast neutralen chloridhaltigen Lösungen werden noch höhere Maximalkapazitäten als aus konzentrierter Salzsäure erreicht. So läßt sich aus etwa 15m Lithiumchlorid Lösung

ein Polyclar AT : Uran Molverhältnis von 4:1 erreichen. Diese Tatsache läßt einen anderen Sorptionsmechanismus vermuten.

In wässerigen Lösungen hoher Chloridkonzentration liegt das Uran als mehrkerniger Komplex vor,[32-35] der fester sorbiert wird als die komplexe Säure, weil pro ionische Spezies mehr C=O Gruppen koordinieren können. Dies erklärt den steilen Anstieg der Kapazitätskurve von Uran an Polyclar AT aus schwach salzsaurer Lösung (vergl. Abb. 1 Kap. 2.1.2.) Bei hoher Salzsäurekonzentration liegt das Uran als monomerer Komplex vor und die Kapazität ist der Säurekonzentration proportional. Die Bildung polymerer Spezies ist stark konzentrations- und pH-Wert abhängig. Selbst in 1n salzsaurer Lösung existieren noch mehrkernige Komplexe. Auch aus Natriumchlorid - haltiger Lösung ist der Anstieg der Kapazitätskurve der Sorption von Uran an Polyclar AT bei niedriger Chloridkonzentration steiler. Bei höherer Chloridkonzentration ist der Kapazitätsanstieg der Chloridkonzentration proportional. Vermutlich wird durch Erhöhung der Chloridkonzentration das Gleichgewicht zu Gunsten kurzkettiger Komplexe verschoben. In Abbildung 20 ist das IR-Spektrum der Sorption von Uran an Polyclar AT aus 15m Lithiumchlorid - haltiger Lösung wiedergegeben. Die ν CN Bande ist nach 1297 cm^{-1} verschoben, die ν CO Bande nach 1635 cm^{-1} . Zusätzlich zur Koordination über den Carbonylsauerstoff muß eine Reaktion mit dem Stickstoff erfolgen. Der Grund für diese Besonderheit mag in der geringen Größe des Lithiumions liegen. Denn bei dem in Abbildung 21 wiedergegebenen IR-Spektrum der Sorption von Uran

aus rein Natriumchlorid-haltiger Lösung an Polyclar AT, bleibt die Lage der ν CN Bande gegenüber dem unsorbierten Zustand unverändert. Die ν CO Bande wird um 33 cm^{-1} nach 1625 cm^{-1} verschoben, was erneut auf eine CO Koordination deutet.

2.3.3. Reaktionen mit wasserlöslichem Polyvinylpyrrolidon

Wasserlösliches Polyvinylpyrrolidon, Molekulargewicht 360 000 K90 der Firma SERVA, bildet sowohl in rein wässeriger wie in salzsaurer Lösung hochviskose Lösungen. Das IR--Spektrum des wasserlöslichen Polyvinylpyrrolidons K 90 ist in Abbildung 22 wiedergegeben. Es ist fast mit dem IR--Spektrum von Polyclar AT (Abb. 16 Kap.2.3.2.) identisch. Die Bande bei 1658 cm^{-1} kann der ν CO Schwingung zugeordnet werden, die Bande bei 1287 cm^{-1} der ν CN Schwingung.

Läßt man in eine gesättigte Lösung von Polyvinylpyrrolidon K90 eine wässerige Uranylsalzlösung tropfen, so bildet sich ein gelbes gelartiges Harz, welches in Wasser löslich ist. Vermutlich werden einzelne Polyvinylpyrrolidon-Ketten durch Koordination mit dem Uran zu längeren Ketten verknüpft , die schwerer löslich sind. Das IR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 23 wiedergegeben. Die Lage der ν CN Schwingung bleibt unverändert, die ν CO Bande wird nach 1640 cm^{-1} verschoben und kann als Koordination des Urans über CO gedeutet werden.

Wird in eine verdünnte Lösung von Polyvinylpyrrolidon K90 in 1n salzsaurer Lösung eine verdünnte Gold(III)lösung eingetropft, so fällt ein gelber schwerlöslicher Niederschlag aus.

Das IR-Spektrum der Verbindung ist Abbildung 24 wiedergegeben. Die ν CO Bande ist nach 1635 cm^{-1} verschoben, die ν CN Bande nach 1298 cm^{-1} . Zusätzlich zur Koordination des $H(AuCl_4)$ über den Sauerstoff der Carbonylgruppe, muß eine Reaktion mit dem Stickstoff angenommen werden, wie schon Kollek[36] für die Reaktion des $H(AuCl_4)$ mit Diamiden postuliert hat. Die Schwerlöslichkeit läßt sich wiederum damit erklären, daß einzelne Polyvinylpyrrolidon-Ketten durch Koordination mit dem Gold zu längeren Ketten verknüpft werden. Da das Produkt der Goldfällung schwerer löslich ist, als der entsprechende Uranniederschlag, kann angenommen werden, daß Gold wesentlich fester von Polyvinylpyrrolidon gebunden wird als Uran.

Mit Perchlorsäure bildet eine konzentrierte wässerige Lösung von Polyvinylpyrrolidon K90 ein gelartiges Harz , das in Wasser löslich ist . Auch nach dem Trocknen bleibt die Substanz gummiartig und es läßt sich kein IR-Spektrum davon aufnehmen. Desgleichen lassen sich wegen zu rascher Reduktion keine Spektren der Fällungsprodukte von Mangansäure und Chromsäure mit Polyvinylpyrrolidon K90 erhalten.

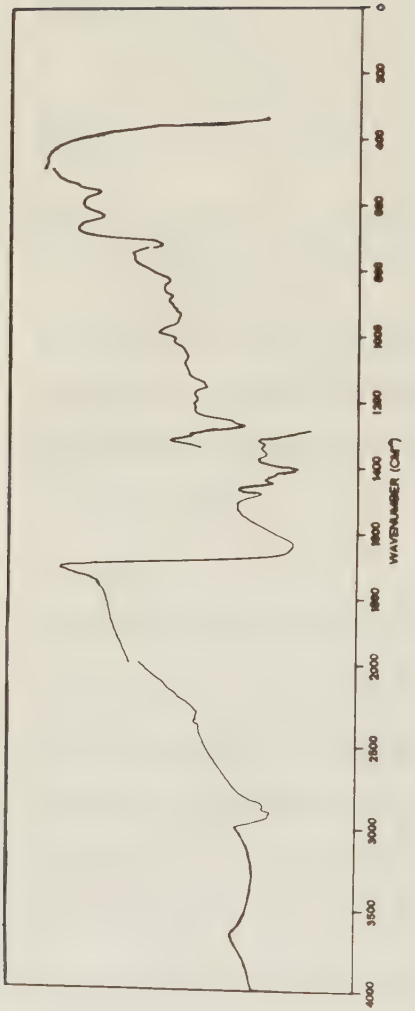


Abb. 19 IR-Spektrum von Polyclar AT, beladen mit $H(AuCl_4)$ aus 6,25n Salzsäure

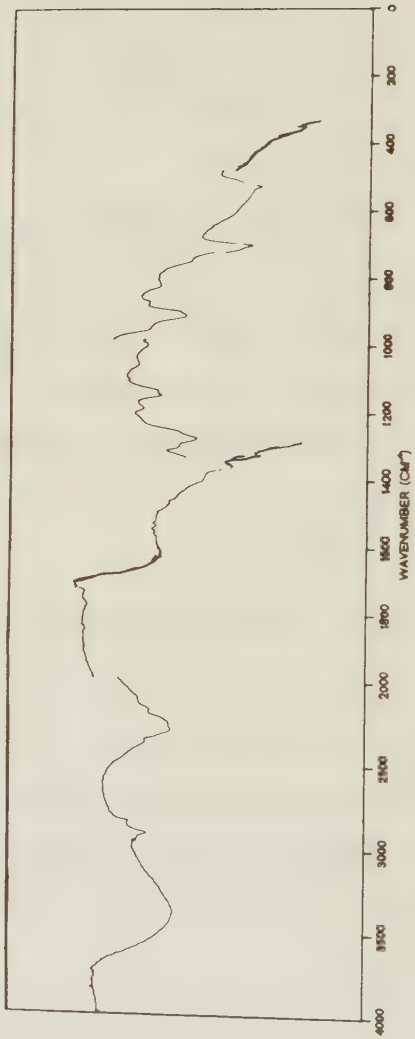


Abb. 20 IR-Spektrum von Polyclar AT, beladen mit Uran aus 15m Lithiumchlorid-Lösung

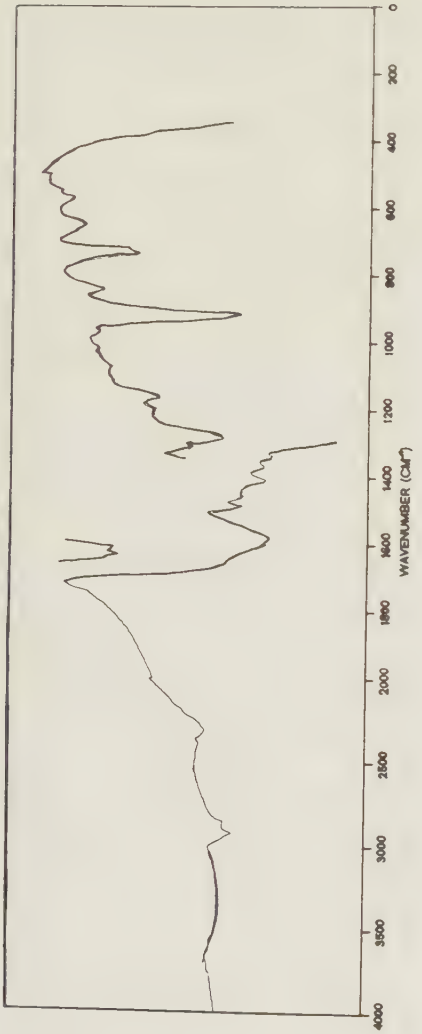


Abb. 21 IR-Spektrum von Polyclar AT, beladen mit Uran aus 5m Natriumchlorid-Lösung

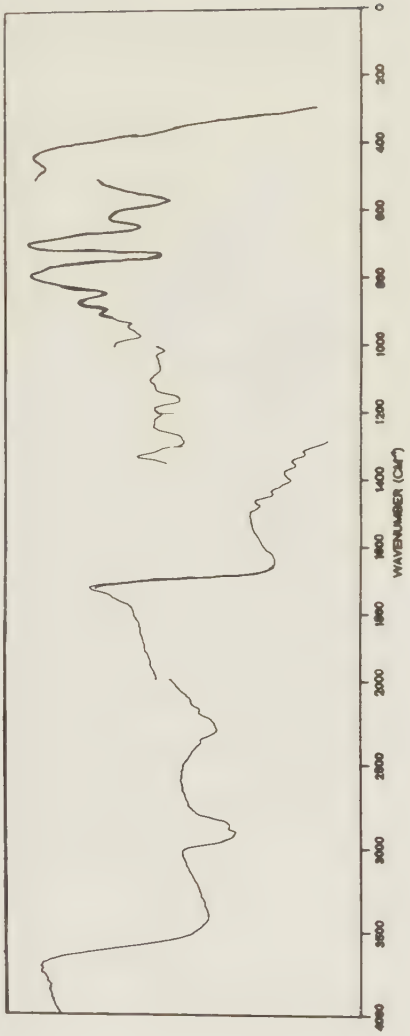


Abb. 22 IR-Spektrum von Polyvinylpyrrolidon K90 unbeladen

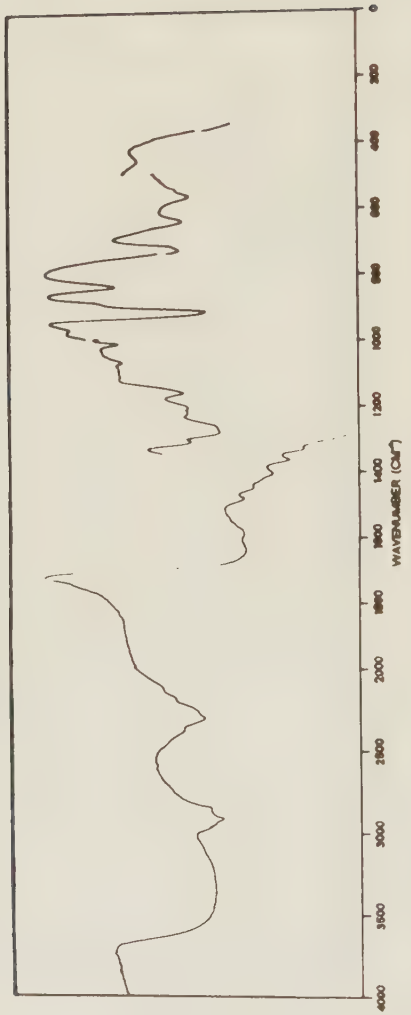


Abb. 23 IR-Spektrum der Sorption von Uran an Polyvinylpyrrolidon K90

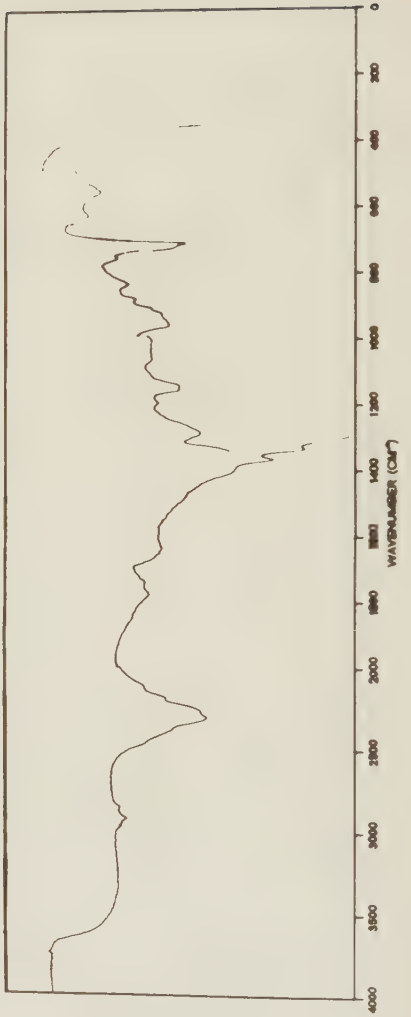


Abb. 24 IR-Spektrum der Sorption von $H(AuCl_4)$ an Polyvinylpyrrolidon K90 aus 1n Salzsäure

2.3.4. Die Sorption von Salzsäure und Perchlorsäure an Polyclar AT

2.3.4.1. IR-Spektren von Polyclar AT, beladen mit Salz- und Perchlorsäure

In Abbildung 25 ist das IR-Spektrum von Polyclar AT mit Salzsäure beladen wiedergegeben. Die ν CO Absorptionsfrequenz ist nach 1638 cm^{-1} verschoben, die ν CN Absorptionsfrequenz nur geringfügig von 1286 nach 1288 cm^{-1}. Die sorbierte Salzsäure koordiniert nicht über den Stickstoff, sondern über den Carbonylsauerstoff.

In Abbildung 26 ist das IR-Spektrum von Polyclar AT mit Perchlorsäure beladen wiedergegeben. Die ν CO Absorptionsbande ist nach 1630 cm^{-1}, die ν CN Absorptionsbande nach 1300 cm^{-1} hin verschoben. Neben einer Koordination über den Carbonylsauerstoff ist Protonisierung des Stickstoff und Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen anzunehmen. Dies bedingt die enorme Bandenverbreiterung oberhalb von 1600 cm^{-1}. Möglicherweise wird Perchlorsäure als $(H_3O)(ClO_4)$ an Polyclar AT gebunden.

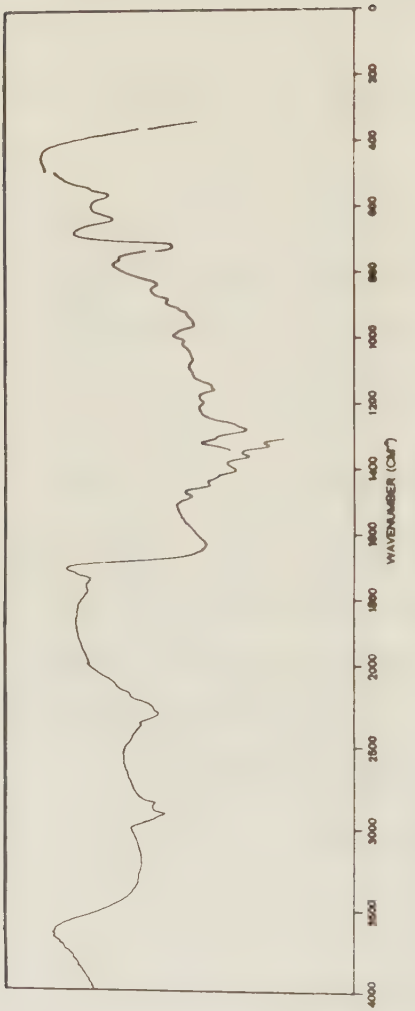


Abb.25 IR-Spektrum von Polyclar AT, mit Salzsäure beladen

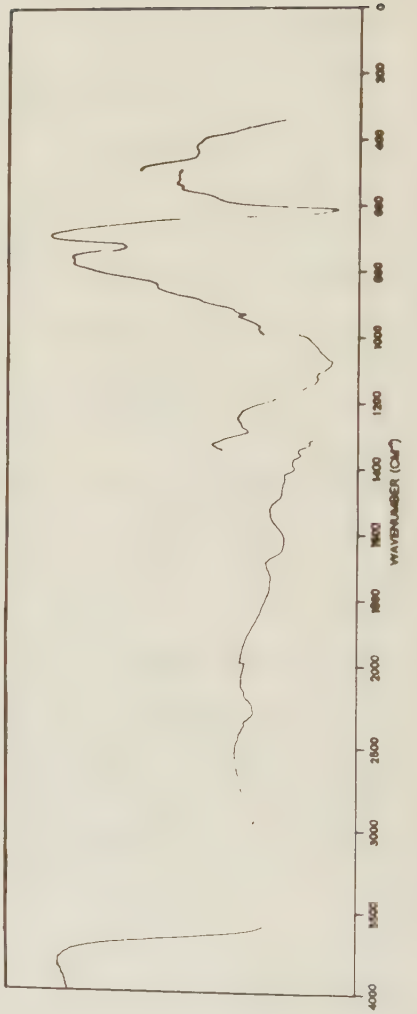


Abb.26 IR-Spektrum von Polyclar AT, mit Perchlorsäure beladen

2.3.4.2. Bestimmung der Sorptionskapazität von Salzsäure und Perchlorsäure an Polyclar AT

Arbeitsvorschrift :

In einen 50 ml Meßkolben wird eine definierte Säuremenge bis zur Eichmarke gefüllt. Anschließend wird 1g trockener Austauscher zugegeben, der Kolben verschlossen und 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wird die Lösung durch ein trockenes Filter und trockenen Trichter filtriert. Die ersten 20 ml werden wegen eventueller Absorption der Säure an der Zellulose des Filters verworfen. Ein aliquoter Anteil der filtrierten Lösung wird mit n/10 Natronlauge, bei höheren Säurekonzentrationen mit 1n Natronlauge titriert. Die Menge der sorbierten Säure ergibt sich aus der Differenz der vorgegebenen Säurekonzentration mit der Endkonzentration. Gleichzeitig läßt sich aus den ermittelten Meßwerten der Verteilungskoeffizient berechnen.

Nach dieser Methode wurden die Sorptionskapazitäten für Salzsäure und Perchlorsäure an Polyclar AT bestimmt. Die Sorptionskapazität ist nicht nur von der Normalität der eingesetzten Säure abhängig, sondern auch vom Fremdelektrolytgehalt der Lösung. Deshalb wurde auch eine Sorptionsreihe mit Salzsäure aufgenommen, die 10% Natriumchlorid (≙1,7m) enthielt. In Abbildung 27 ist die Kapazität in mM/g Austauscher in Abhängigkeit von der Normalität der eingesetzten Säure wiedergegeben.

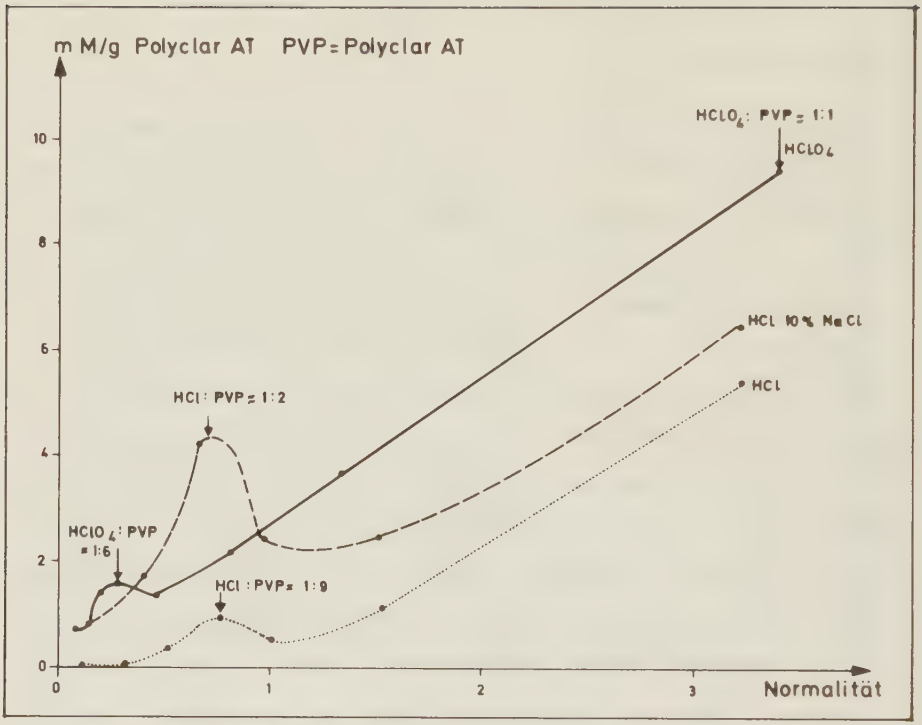


Abb. 27 Die Sorptionskapazität an Polyclar AT von Perchlorsäure, Salzsäure, Salzsäure 10% Natriumchlorid enthaltend

Auf die Form der Sorptionskurven wird in Kap. 2.3.4.4. näher eingegangen .

2.3.4.3. Die Sorption weiterer anorganischer Säuren

Für die Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Urans mit Polyclar AT war es auch erforderlich das Sorptionsverhalten anderer Säuren, besonders komplexer Übergangsmetallsäuren, an Polyclar AT zu untersuchen. Hierbei zeigte sich, daß mit Ausnahme der Chlorosäure des Goldes und des Wismuts, alle Säuren, zumindest teilweise ,durch verdünnte Perchlorsäure vom Austauscher eluierbar sind. Aus diesen qualitativen Versuchen kann eine grobe, unvollständige Reihe der Sorbierbarkeiten der Säuren an Polyclar AT abgeleitet werden, die wie folgt aussehen kann, geordnet nach abnehmender Sorbierbarkeit :

Chlorosäure des Goldes - Chlorosäure des Wismuts - Chlorosäure des Urans - Perchlorsäure - Chromsäure - Permangansäure - Salzsäure

An dieser Reihe zeigt sich , daß die Säurestärke nicht bestimmend ist für die Festigkeit der Sorption. So sind Salzsäure und Perchlorsäure stärkere Säuren als Chromsäure, dennoch steht die Chromsäure in der Festigkeit der Sorption zwischen beiden Säuren.

2.3.4.4. Diskussion der Sorptionskurven von Perchlorsäure und Salzsäure an Polyclar AT

Qualitativ stimmen die gefundenen Kurven mit den entsprechenden Kurven für Polyamid 6D überein.[36] Im Polyclar AT sind die Carbonylgruppen jedoch enger benachbart und Protonen einer Säure können fester gebunden werden, da eine stärkere Wechselwirkung eintritt.

Zusätzlich besitzt der Carbonylsauerstoff in cyclischen Amiden eine stärkere Donorfunktion als in linearen Amiden. Alle drei Kurven zeigen Maxima im Bereich niedriger Aciditat, die definierten Molverhältnissen von Säure : Polyclar AT entsprechen. Bei höheren Aciditäten steigt die Sorptionskapazität proportional mit der Säurekonzentration.
Für die gefundenen Molverhältnisse der Maxima sollen folgende Strukturvorschläge gemacht werden. (Die Pyrrolidonringe sind jeweils nur durch CO in den Zeichnungen angedeutet.)

1. Perchlorsäure :

Das Maximum entspricht einem Molverhältnis von Säure zu Polyclar AT wie 1:6 .
Abbildung 28 zeigt einen möglichen Strukturvorschlag der Sorption von Perchlorsäure an Polyclar AT. Perchlorsäure liegt im Austauscher hydratisiert oder als Oxoniumperchlorat vor. Diese Annahme kann eine Erklärungsmöglichkeit für die Unschärfe der Banden oberhalb 1600 cm^{-1} im IR-Spektrum von Polyclar AT mit Perchlorsäure beladen (Abb. 26 Kap. 2.3.4.1.) sein.

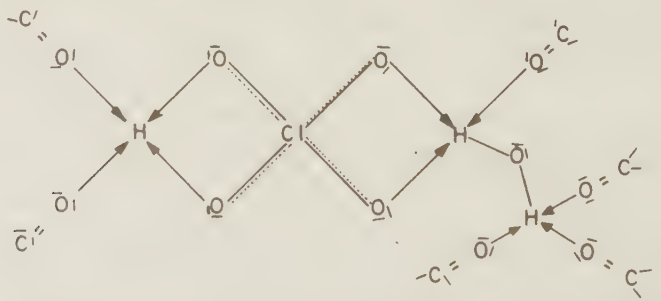


Abb. 28 Strukturvorschlag zur Sorption von Perchlorsäure an Polyclar AT

2. Salzsäure :

Das Maximum entspricht einem Molverhältnis von Salzsäure zu Polyclar AT wie 1 : 9 . Bekanntlich kann Salzsäure ein Hydrat bilden, welches möglicherweise im Austauscher durch Koordination mit dem Carbonylsauerstoff stabilisiert wird. In Abbildung 29 wird eine mögliche Struktur der an Poly - clar AT sorbierten Salzsäure vorgeschlagen.

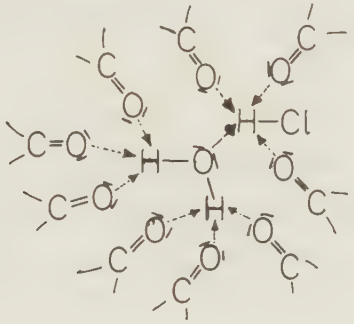


Abb. 29 Strukturvorschlag zur Sorption von Salzsäure an Polyclar AT

Der Verteilungskoeffizient für die Sorption von Perchlor- säure an Polyclar AT beträgt etwa 0,5 ,für die Sorption von Salzsäure 0,2 .

3. Salzsäure,10%Natriumchlorid enthaltend :

Durch Zusatz von Natriumchlorid wird die Eigendissoziation sowohl der Salzsäure als auch des Komplexes Polyclar AT- - Salzsäure zurückgedrängt. Das Maximum der Sorption ent- spricht einem 1:2 Molverhältnis von Salzsäure zu Polyclar AT.Es liegt bei der gleichen Acidität wie aus rein salz - saurer Lösung.

Die Kapazität im Maximum ist annähernd genauso hoch wie aus reiner Salzsäure gleicher Chloridmolarität. In Abbildung 30 ist die mögliche Struktur formuliert.

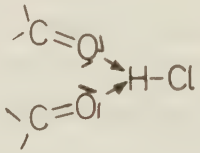


Abb. 30 Strukturvorschlag zur Sorption von Salzsäure, 10 % Natriumchlorid enthaltend, an Polyclar AT

Sowohl bei der Sorption von Perchlorsäure wie auch bei der Sorption aus reiner Salzsäure scheint eine Viererkoordination des Protons begünstigt zu sein und bestimmte Strukturen durch die enge Nachbarschaft der Carbonylgruppen im Polyclar AT stabilisiert zu werden. Man könnte in diesem Fall fast von einer "Protonenfalle" sprechen. Allerdings reichen die angestellten Untersuchungen allein nicht aus, um die vorgeschlagenen Strukturen zu beweisen. Es wurde versucht, die bei der Sorption von Säuren an Polyclar AT gefundenen Molverhältnisse, bestimmten Strukturen sinnvoll zuzuordnen. So könnte analog die Sorption des Dichromats und Permanganats aus saurer Lösung an Polyclar AT nach der in den Abbildungen 31 und 32 angegebenen Struktur formuliert werden.

Die Protonenakzeptoreigenschaften des Polyvinylpyrrolidons sind so ausgeprägt, daß eine Lösung aus Polyvinylpyrrolidon K 90 und 30% H_2O_2 auf dem Wasserbad im Vakuum bis zur Trockene eingeengt werden kann, ohne dabei das gebundene H_2O_2 abzugeben. Der zurückbleibende Feststoff enthält 19,19% H_2O_2 .

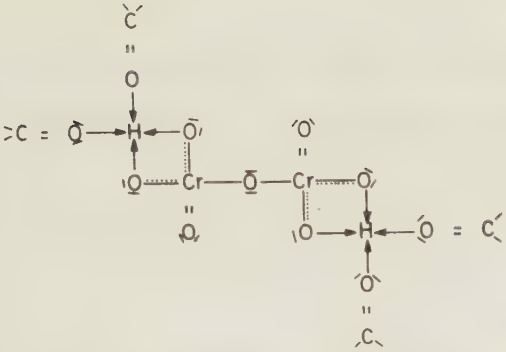


Abb. 31 Mögliche Struktur bei der Sorption von $H_2(Cr_2O_7)$ an Polyclar AT

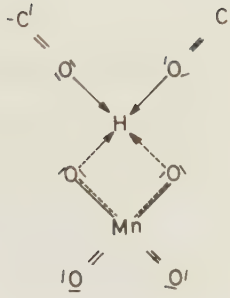


Abb. 32 Mögliche Struktur bei der Sorption von $H(MnO_4)$ an Polyclar AT

Das Produkt kann als Quelle für H_2O_2 dienen.[37] Die Protonenakzeptoreigenschaften des Polyvinylpyrrolidons können auch ausgenutzt werden, um anorganische Säuren in Gelform zu überführen. Die Verbindungen dienen als versprühbare Dünger.[38]

2.3.5. Das Quellverhalten von Polyclar AT

Von der Firma SERVA geliefertes Polyclar AT enthält stets geringe Mengen Wasser, deren Gehalt von Charge zu Charge schwanken kann. Der Wassergehalt des verwendeten Polyclar AT wurde durch Trocknen über P_4O_{10} im Exsikkator und Trocknen bei 105°C im Trockenschrank bestimmt. Er betrug 5,62%. Wird der Wassergehalt bei 105°C im Trockenschrank bestimmt, so tritt nach etwa 3 Tagen Gewichtskonstanz ein. Bei längeren Trocknungszeiten erfolgt wieder Gewichtszunahme und schwache Gelbfärbung des Polyclar AT, was auf eine beginnende Zersetzung hindeutet.

Sollen Kapazitätskurven des Polyclar AT aufgrnommen werden, muß der Wassergehalt vorher bestimmt werden. In Abbildung 33 ist die Wasseraufnahme von Polyclar AT aus 100% feuchter Luft bei 22°C in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

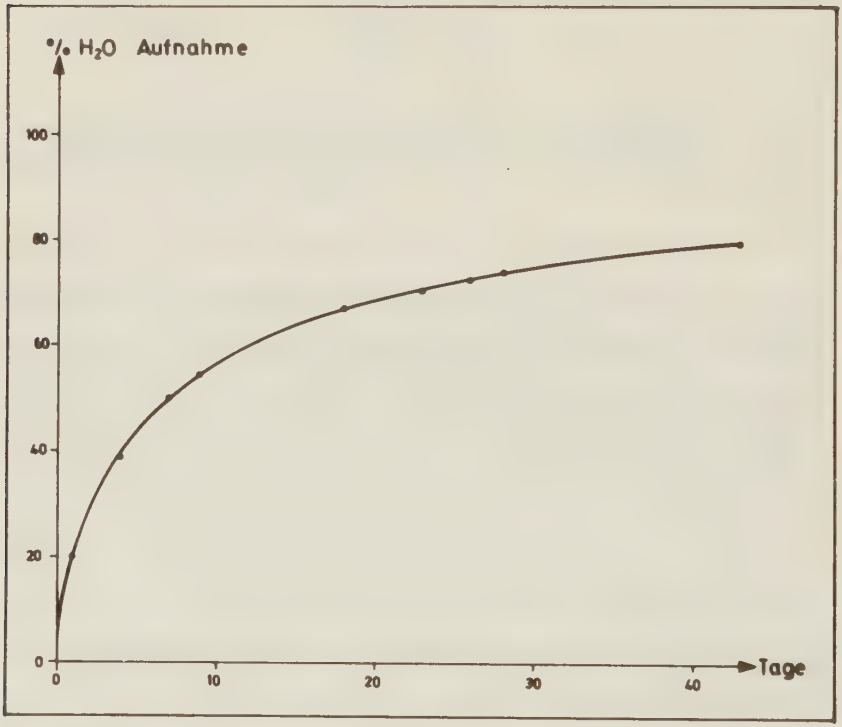


Abb. 33 Wasseraufnahme von Polyclar AT in Abhängigkeit von der Zeit

Die aufgenommene Wassermenge kann keinem definierten Molverhältnis von Wasser zu Polyclar AT zugeordnet werden. Es kann nicht unterschieden werden zwischen chemisch gebundenem und durch Kapillarkondensation sorbiertem Wasser. Jellinek[41-42] kommt inseinen Untersuchungen von wasserlös-

lichem Polyvinylpyrrolidon zu dem Schluß, daß das Wasser durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Polymermoleküle gebunden ist und eine Struktur ähnlich wie Eis aufweist.

Suspendiert man trockenes unbeladenes Polyclar AT in Wasser, so tritt starke Quellung und Volumenzunahme um etwa 82 % ein. Wird das in Wasser vorgequollene Austauschermaterial mit Salzsäure behandelt, so erfolgt Schrumpfung. Bei Beladung mit Uranoder Gold tritt weitere Schrumpfung ein. Folgende Überlegungen können dieses Verhalten deuten. In trockenem unbeladenen Zustand können die polymeren Ketten durch Brückenbindungen wie die Grenzstruktur in Abbildung 34 zeigt, verknüpft sein. Ähnliche Grenzstrukturen findet man bei N,N-Dialkyl-äthylendiaminen.[43]

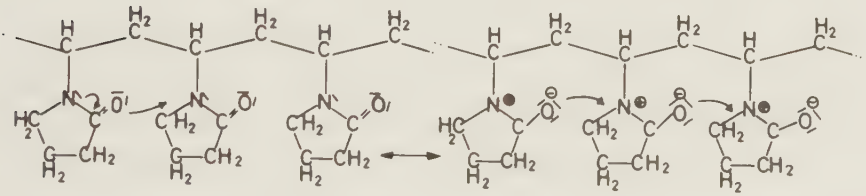


Abb. 34 Mögliche Grenzstruktur von Polyclar AT in trockenem Zustand

Beim Quellen in Wasser werden die in Abbildung 34 formulierten Brückenbindungen aufgebrochen und Wasser schiebt sich dazwischen. Beim Behandeln mit Salzsäure erfolgt Schrumpfung,

da Salzsäure fester als Wasser sorbiert wird und die einzelnen Pyrrolidonringe stärker anzieht. Wird nun Uran oder Gold sorbiert, so erfolgt weitere Schrumpfung, weil diese die Pyrrolidonringe noch fester binden.

3. Polyäthylenimin - Zellulosen

3.1. Einleitung

Das monomere Äthylenimin, das als Ausgangsmaterial für das Polymere dient, leitet sich formal vom Äthylendiamin durch Abspaltung von Ammoniak unter Bildung eines Dreierrings ab. Es ist das Stickstoffanaloge zum Äthylenoxid. Äthylenimin wird dargestellt aus 1-Aminoäthanol bzw. aus Aminoäthyl - schwefelsäure bei 250° C in einer Kurzzeitreaktion.[44] Das Polyäthylenimin gewinnt man durch Polymerisation des Äthlenimins in Gegenwart von Lewissäuren. Es ist als 50%ige wässerige Lösung im Handel erhältlich.

Wird Zellulose mit einer 3%igen wässerigen Polyäthylenimin--Lösung behandelt, so erhält man ein Umsetzungsprodukt, welches als Anionenaustauscher in der Dünnschichtchromatographie zur Trennung von Nucleotiden verwandt werden kann.[45-49] Wie Ziegler, Ziegeler und Winkler[50,51] zeigten, läßt sich eine solche Polyäthylenimin-Zellulose zur selektiven Sorption und Trennung des Kupfer von anderen Übergangsmetallen bei pH 4,5 verwenden. Die Kapazität beträgt 2,8 mg Cu^{2+}/ g Austauscher.
Durch Umsetzung von Polyäthylenimin mit 1,2-Dibromäthan lassen sich Anionenaustauscher wesentlich höherer Kapazität darstellen.[52]

3.2. Darstellung von Polyäthylenimin-Zellulosen höherer Kapazität

Ziel der Untersuchungen war die Herstellung eines Polyäthylenimin Austauschers hoher Kapazität mit Zellulose als

Matrix, damit die kurzen Sorptions- und Elutionszeiten erhalten bleiben, da dann der Austausch im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur von Filmdiffusion bestimmt wird.

3.2.1. Umsetzung von Zellulose mit Äthylenimin in der Gasphase

Es wurden zahlreiche Versuche zur Polymerisation aus der Gasphase durchgeführt. Zunächst wurde die Zellulose durch Verdrängung des inkludierten Wassers mit einem hydrophilen organischen Lösungsmittel wie Aceton oder einem aliphatischen Alkohol getrocknet.[53-56]
Da die Produkte bei der Umsetzung von Zellulose mit Äthylenimin aus der Gasphase nur unbefriedigende Kapazitäts - steigerungen ergaben, soll auf deren Darstellung nur kurz eingegangen werden. Um die Zellulose in eine reaktionsfähigere Form zu überführen, wurde sie mit verschiedenen Reagenzien vorbehandelt, wie : $AlCl_3$/Benzol, BF_3/Äther, CS_2 oder Thionylchlorid. Nach erneuter Trocknung wurde die so vorbehandelte Zellulose in eine große Trockenpistole gefüllt und bei 80°C versucht, Äthylenimin, welches sich im kalten Teil der Trockenpistole befand, mit der Zellulose umzusetzen. Die Eigenschaften der so erhaltenen Austauscher war unbefriedigend. Die Kupferkapazität nach 24 stündiger Polymerisation von zum Beispiel mit $AlCl_3$ in Benzol vorbehandelter Zellulose stieg zwar auf 7,8 mg Cu^{2+}/ g Austauscher an , sank aber bereits nach sechs Sorptionszyklen auf die Hälfte. Diese Tatsache und die lange Reaktionszeit lassen vermuten, daß keine echte chemische Bindung eingegangen wird, sondern es lediglich zur Polymerisation des Äthylenimins auf der

heißen Oberfläche der Zellulose kommt. Die Versuchsergebnisse bleiben unverändert, wenn die Reaktion unter Rührem in einem Kolben durchgeführt wird.

3.2.2. Darstellung von Polyäthylenimin-Zellulose durch Umsetzung von Zellulosepulver mit flüssigem Äthylenimin

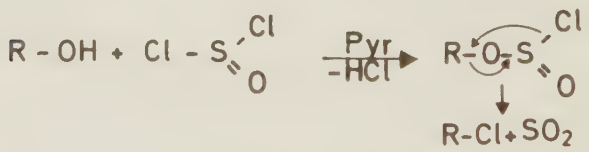
Arbeitsvorschrift :

50 g Zellulosepulver Nr. 1,2,3 der Firma SCHLEICHER& SCHÜLL wurden zur Verdrängung des inkludierten Wassers in 500 ml trockenem Aceton 4 Stunden lang gerührt, abgesaugt und bei 50° C 3 Tage im Vakuum getrocknet. Die so erhaltene trockene Zellulose wurde in einem 1l Becherglas in 400 ml Äthylenimin suspendiert und 3 Tage bei Zimmertemperatur unter einem gut ziehenden Abzug, wegen der Toxizität des Äthylenimins, stehen gelassen. Beim Suspendieren in Äthylenimin tritt starke Quellung der Zellulose ein. Nach drei Tagen war die Hauptmenge des überschüssigen Äthylenimins verdunstet und die Zellulose wurde noch 2 Wochen bei 60°C im Trockenschrank aufbewahrt. Einmal sollte das Produkt noch weiter polymerisieren, andererseits bei der über dem Siedepunkt des Äthylen - imins liegenden Trocknungstemperatur nicht umgesetztes Äthylenimin verdampfen. Anschließend wurde die so erhaltene rein weiße Polyäthylenimin-Zellulose durch Waschen mit Wasser und 1n Salzsäure gereinigt.
Es ist nicht notwendig aus reiner Äthyleniminlösung zu polymerisieren. Die Lösung kann 1:4 mit Dioxan ver - dünnt werden.

Die Analyse ergab eine Kupferkapazität bei pH 4,5 von 10,8 mg Cu^{2+} / g Austauscher und einen Stickstoffgehalt von 5,6 %.
Auch nach 20 Sorptionszyklen nimmt die Kpazität nur geringfügig ab. Wird diese Polyäthylenimin-Zellulose 1 Stunde mit Äthyljodid unter Rückfluß gekocht, so erhält man durch Quaternierung einen stark basischen Anionenaustauscher,der fast keine Reaktion mit Kupfer bei pH 4,5 mehr zeigt, jedoch sehr gut bei pH 5 den Uranyl-cyanato-Komplex sorbiert.

3.2.3. Chlorierung von Zellulose

Zellulose läßt sich mit anorganischen Säurechloriden, zum Beispiel Thionylchlorid chlorieren.[57] Formal läßt sich die Reaktion als Umsetzung eines Säurechlorides mit einem Alkylalkohol beschreiben :



Als Säureacceptor dient Pyridin, und es werden nur die primären Alkoholgruppen chloriert. Wird im Gegensatz zu Angaben aus der Literatur unter Kühlung gearbeitet, so erhält man eine fast weiße chlorierte Zellulose.

Arbeitsvorschrift zur Chlorierung von Zellulose :

230 g getrocknetes Zellulosepulver Nr. 1,2,3, der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL werden in 1,5 l trockenem CCl_4 und 160 ml Pyridin suspendiert. Unter Eiskühlung und Rühren läßt man langsam 160 ml Thionylchlorid zutropfen. Über Nacht läßt man die Lösung sich auf Zimmertemperatur erwärmen und rührt noch 3 Tage bei 40°C weiter. Danach wird die chlorierte Zellulose abgenutscht, mehrmals in kleinen Portionen mit Pyridin gewaschen und im Vakuum anhaftende Lösungsmittelreste abgesaugt.
Die Analyse ergab einen Chlorgehalt von 13,1 %. Einer Chlorierung sämtlicher primärer Alkoholgruppen der Zellulose entspricht ein Chlorgehalt von 19,7 % . Die so chlorierte Zellulose ist jedoch fast rein weiß . Wird Zellulose bei der Chlorierung mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht,so steigt der Chlorierungsgrad , die Zellulose verfärbt sich jedoch hellbraun .

3.2.4. Umsetzung von chlorierter Zellulose mit Äthylenimin

50 gder nach obiger Vorschrift hergestellten chlorierten Zellulose werden in einem 1 l Becherglas in eine kalte Lösung aus 100 ml Äthylenimin und 300 ml Dioxan eingerührt und 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wird bei 60°C 2 Wochen lang im Trockenschrank die Reaktion zu Ende geführt. Das erhaltene Austauschermaterial ist hellbraun, harzartig und läßt sich schlecht kleinmahlen.

Der Austauscher enthält 14,9 % Stickstoff und besitzt eine Kapazität von 64,1 mg Cu^{2+}/ g Austauscher. Da das Produkt harzartig ist und nicht hochdispers , ist bei Austauschvorgängen Geldiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt . Sorption und Elution dauern dementsprechend lange und der Vorteil einer hohen Kapazität geht durch großen Zeitaufwand bei auszuführenden Trennungen verloren .

Austauscher auf Polyäthyleniminbasis sorbieren Kupfer und Kobalt nach dem in Abbildung 35 wiedergegebenen Schema .[58]

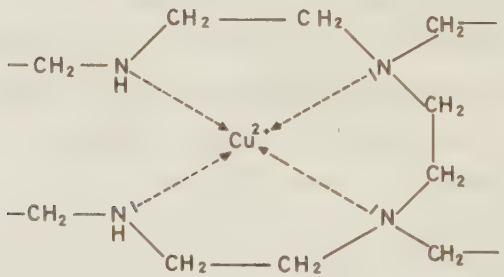


Abb. 35 Sorption von Kupfer an Polyäthyleniminaustauschern

Nonogaki et al[58] untersuchten einen durch Kondensation von Polyäthylenimin mit 1,2-Dichloräthan gebildeten Austauscher nach der Beladung mit Kupfer oder Kobalt auf seine Anionenaustauschfähigkeit . Sie untersuchten nur OH^- -- Cl^- Austauschgleichgewichte und kommen zu dem Ergebnis, daß sich die gebundenen Metallionen in diesen

Komplexen wie polyvalente , Anionen austauschende Gruppen verhalten .
Diese Deutung erscheint aus zweierlei Gründen zweifelhaft.
1. Wenn die gebundenen Metallionen ihre effektive Ladung nicht verlieren und die austauschfähigen Anionen über das Metall koordinieren , wie die genannten Autoren annehmen , dann sollte bei Koordination verschiedener Anionen, ein Farbwechsel des Austauschers zu erwarten sein. Dies tritt jedoch nicht ein. Der mit Kupfer beladene Austauscher bleibt blau, der mit Kobalt beladene rosa, wenn sie mit Rhodanid- oder Cyanat- Lösung behandelt werden .

2. Das nur makroskopisch nach außen hin beobachtbare Anwachsen der Gesamtbasizität des Austauschers nach Beladung mit Kobalt oder Kupfer kann auch anders interpretiert werden. Die Basizitätszunahme kann dem koordinierten Stickstoff zugeschrieben werden . Die Sorption von Kobalt oder Kupfer an Polyäthyleniminaustauscher kann somit in ihren Wirkungen als Quarternierung der koordinierten Stickstoffatome aufgefaßt werden.

3.3.: Darstellung eines Polyäthylenimin-Zellulose Co^{3+} Austauschers :

60 g der nach Arbeitsvorschrift (Kap. 3.2.2.) dargestellten Polyäthylenimin-Zellulose wurden in einem 600ml Becherglas in 400ml 1m $CoCl_2$-Lösung suspendiert und 2 Wochen lang bei Zimmertemperatur kräftig gerührt . Anschließend wurde der Austauscher abgenutscht und mit Wasser und

1 n Salzsäure gewaschen. Durch den Luftsauerstoff wird Kobalt(II) zum Kobalt(III) aufoxydiert , welches so fest mit Polyäthylenimin-Zellulose koordiniert, daß es mit verdünnten Säuren oder Basen nicht eluiert werden kann. Der Austauscher enthält 1,06 % Kobalt und besitzt eine Kupferrestkapazität von 1,4 mg Cu^{2+}/g Austauscher. Die Kapazität für Uran , sorbiert als Uranyl-Cyanato-Komplex beträgt 2,90 mg Uran/g Austauscher .

3.4. Sorption des Urans als Uranyl-Cyanato-Komplex auf einem Polyäthylenimin-Zellulose-Co^{III}-Austauscher

Uran(VI) bildet in schwach saurer cyanathaltiger Lösung einen Uranyl-Cyanato-Komplex , der durch Anionenaustauscher sorbiert werden kann .[59] Die Wahl des pH-Wertes für eine Sorption ist durch Uran und Cyanat eng begrenzt.Im pH-Bereich saurer als pH 4 erfolgt Zersetzung des Cyanats. Bei pH-Werten größer als 6 beginnt Uran zu hydrolysieren. Ein geeigneter pH-Wert zur Sorption des Uranyl-Cyanato-Komplexes ist pH 5 ,der sich durch Zusatz von ÄDTA zur Cyanat-Lösung einstellen läßt . Gleichzeitig erfolgt durch den ÄDTA-Zusatz eine Komplexierung derjenigen Elemente , die ebenfalls Cyanato-Komplexe bilden können, wie Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer .

3.4.1. Arbeitsvorschrift zur Sorption des Urans an einem Polyäthylenimin-Zellulose-Kobalt(III)-Austauscher

Die etwa 50 ml enthaltende schwach saure Probelösung wird mit 1-2 g festem ÄDTA versetzt und durch Zugabe von Kaliumcyanat auf pH 5 eingestellt . Liegt nur ein kleines Probevolumen vor, und ist die Fremdmetallionenkonzentration gering , genügt der Zusatz von 20 ml gesättigter wässeriger ÄDTA-Lösung und 20 ml 10%iger Kaliumcyanat-Lösung .2 g Austauscher werden eine halbe Stunde lang in Wasser vorgequollen, in ein Allihnsches Rohr gefüllt und mit 20 ml einer Lösung bestehend aus 10 ml 10%iger Kaliumcyanat-Lösung und 10 ml gesättigter ÄDTA-Lösung auf die Sorptionsbedingungen eingestellt . Bei leichtem Vakuum wird die Probelösung durchgesaugt. Nach der Sorption wird mit 20 ml 10%iger Kalium - cyanat-Lösung,die mit ÄDTA auf pH 5 eingestellt ist , nachgewaschen. Elution erfolgt mit 5 ml Wasser, dann 15 ml 1 n Salzsäure zur Zerstörung des Cyanats. Wegen der auftretenden Gasentwicklung durch sich bildendes CO_2 ,muß der Austauscher aufgerührt werden . Danach wird mit 10 ml Wasser in mehreren Portionen nachgewaschen . Das Eluat wird in einem 50 ml Kolben aufgefangen ,mit ammoniakalischer Thioglycolsäure(Herstellung Kap. 2.1.3.1.) bis zur Eichmarke aufgefüllt und bei 380 nm in 2 cm Küvetten gegen ammoniakalische Thioglycolsäure-Lösung das Uran photometriert.

Wird der Polyäthylenimin-Zellulose-Co^{III}- Austauscher mit ammoniakalischer Thioglycolsäure-Lösung behandelt ,so wird ein Teil des Kobalts eluiert . Es verbleibt jedoch eine Restmenge sehr fest gebundenen Kobalts auf dem Austauscher , sodaß bei nachfolgenden Sorptionen kein weiteres Kobalt abgelöst wird und die Elution des Urans auch mit Thioglycolsäure möglich wird . Nach der Thioglycolsäure--Behandlung beträgt die Kapazität noch 0,85mg Uran/g Austauscher.

In Tabelle 9 und 10 sind die erreichten Spezifitäten zusammengefaßt . Eisen,Kobalt, Nickel, Kupfer, Aluminium, Mangan und Calcium wurden als Chloride eingesetzt , Thorium als Nitrat . Da Thorium Uranspuren enthält , muß es aus 1n salzsaurer Lösung , 20 % Natriumchlorid enthaltend, mit Polyclar AT gereinigt werden .

Fluorid wurde als Kaliumfluorid , Phosphat als Natriumphosphat eigesetzt .

Tabelle 9 Die Spezifität der Uranbestimmung neben Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Aluminium und Mangan

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	Uran : Begleition
358,2	360,5	+0,6	Fe^{3+}	100	1 : 280
358,2	362,0	+1,1		300	1 : 840
298,5	298,7	+0,1		600	1 : 2 010
238,8	244,3	+2,3		1 200	1 : 5 030
358,2	356,2	-0,6	Co^{2+}	150	1 : 420
358,2	358,0	-0,1		500	1 : 1 390
238,8	240,5	+0,7		500	1 : 2 090
238,8	243,4	+1,9		1 000	1 : 4 190

Tabelle 9 (Fortsetzung)

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	Uran: Begleition
358,2	358,0	-0,1	Ni^{2+}	100	1 : 280
358,2	360,5	+0,6		300	1 : 840
298,5	302,7	+1,4		500	1 : 1 680
238,8	245,0	+2,6		1 200	1 : 5 030
358,2	354,3	-1,1	Cu^{2+}	160	1 : 450
358,2	359,0	+0,2		635	1 : 1 800
238,8	241,4	+1,1		635	1 : 2 660
238,8	242,8	+1,7		1 270	1 : 5 320
358,2	359,4	+0,3	Al^{3+}	133	1 : 370
358,2	360,1	+0,5		400	1 : 1120
298,5	300,9	+0,8		800	1 : 2 680
238,8	236,7	-0,9		1 200	1 : 5 030
238,8	240,0	+0,5		2 400	1 : 10 050
358,2	360,1	+0,5	Mn^{2+}	92	1 : 260
358,2	357,8	-0,1		366	1 : 1 020
298,5	304,2	+1,9		916	1 : 3 070
238,8	242,7	+1,6		916	1 : 3 840
238,8	244,3	+2,3		1 830	1 : 7 660

Tabelle 10 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Calcium , Thorium , Fluorid und Phosphat

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	Uran : Begleition
358,2	361,4	+0,9	Ca^{2+}	20	1 : 56
358,2	355,0	-0,9		80	1 : 220
238,8	240,2	+0,6		240	1 : 1 000
238,8	239,7	+0,4		400	1 : 1 680
238,8	241,5	+1,1		2 400	1 :10 050
358,2	361,4	+0,9	Th^{4+}	36	1 : 100
358,2	356,6	-0,4		144	1 : 400
298,5	296,8	-0,6		144	1 : 480
298,5	300,0	+0,5		360	1 : 1 200
358,2	359,1	+0,3	F'	1,0	1 : 2,8
298,5	296,0	-0,8		1,0	1 : 3,4
298,5	294,7	-1,3		1,9	1 : 6,4
238,8	233,6	-2,2		1,9	1 : 8
238,8	230,4	-3,5		3,8	1 : 16
358,2	355,8	-0,7	PO_4'''	1,5	1 : 4,2
298,5	296,6	-0,6		1,5	1 : 5,0
238,8	235,2	-1,5		3,0	1 : 13
238,8	234,3	-1,9		6,1	1 : 26

Der Polyäthylenimin-Zellulose-Kobalt(III)-Austauscher besitzt nur eine geringe Urankapazität, aber dennoch lassen sich brauchbare analytische Trennungen damit durchführen. Der Uranyl-Cyanato-Komplex wird gut sorbiert. Wesentlich schwächer wird der Uranyl-Chloro-Komplex gebunden. Über den Sorptionsmechanismus lassen sich keine genauen Aussagen machen. Vermutlich wird der Uranyl-Cyanato-Komplex über den Stickstoff gebunden , der durch die Beladung mit Kobalt quarterniert worden ist. Die erreichten Spezifitäten der Urantrennung sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11

Begleitelement	Uran : Begleitelement
Eisen	1 : 5 030
Kobalt	1 : 4 190
Nickel	1 : 5 030
Kupfer	1 : 5 320
Aluminium	1 : 10 050
Mangan	1 : 7 660
Thorium	1 : 1 200
Calcium	1 : 10 050
Fluorid	1 : 16
Phosphat	1 : 26

4. Darstellung eines Zellulose-Austauschers mit Phosphinoxid-Gruppen

4.1. Einleitung :

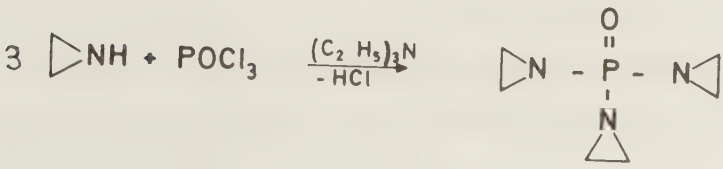
Phosphinoxidderivate werden in großer Zahl zur selektiven flüssig-flüssig Extraktion des Urans angewendet. Am häufigsten sind Trennmethoden mit Tributylphosphinoxid, Triphenylphosphinoxid und Tri-n-octyl-phosphinoxid beschrieben worden. Winkler[62] verwendet Hexamethylphosphorsäuretriamid zur Extraktion des Urans aus salpetersaurer Lösung.
Bei der Extraktion mit Phosphinoxidderivaten wird das Uran aus stark saurer Lösung als komplexe Säure, aus schwach saurer Lösung hoher Aussalzmittelkozentration, als neutraler Molekülkomplex extrahiert.
Ziel der Synthese war ein Zellulose-Austauscher mit Hexamethylphosphorsäuretriamid-ähnlicher Struktur. Nach der Vorschrift von Bestian[63] wurde Phophoroxychlorid mit Äthylenimin umgesetzt, um Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid zu erhalten.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tris-1-aziridinyl--phosphinoxid

In einem 2l Dreihalskolben läßt man zu 52g Äthylenimin (≙62,5ccm) und 120g Triäthylamin (≙165,4ccm) in 600ml Benzol langsam unter Rühren, 60g Phosphoroxychlorid (≙35,8ccm) in 200ml Benzol , eintropfen. Es ist zweckmäßig während der Reaktion zu kühlen.

Nach beendetem Einlaufen wird das Gemisch bei schwach alkalischer Reaktion und Zimmertemperatur noch 8 Stunden gerührt und dann das abgeschiedene Hydrochlorid des Triäthylamins abgenutscht. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum bleibt ein gelbliches Öl zurück, daß beim Erkalten erstarrt. Der Schmelzpunkt beträgt 38° C, die Ausbeute 60,5g ≙ 90% der Theorie. Die Verbindung kann im Hochvakuum gereinigt werden, jedoch zeigte sich bei später durchgeführten Polymerisationsversuchen, daß das Rohprodukt verwendet werden kann, weil durch darin enthaltene Verunreinigungen die Polymerisation in katalytischer Weise günstig beeinflußt wird.

Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid findet zahlreiche industrielle Anwendung. In der Papierindustrie werden damit Papiere wasserfester, reißfester, formbeständiger und flammenfester gemacht.[64] Das Imprägnieren erfolgt oft mit Hilfe von BF_3-Komplexen als Katalysatoren, meist in einer Kurzzeitreaktion bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C unter Druck. In der Textilindustie wird Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid häufig verwendet, um Baumwollmaterialien flammenfest und leichter färbbar zu machen.[65]



4.2. Arbeitsvorschrift zur Darstellung eines Koordinativ--Austauschers mit PO-Gruppierung auf Zellulosebasis

40g der nach Kap. 3.2.3. dargestellten chlorierten Zellulose wurden in der Kälte mit 150 ml einer 10%igen Lösung von Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid in Benzol versetzt, 3 Tage bei Zimmertemperatur gehalten, anschließend 3 Wochen bei 60°C im Trockenschrank. Das Umsetzungsprdukt wurde in Wasser suspendiert und in eine große Säule mit G2 Fritte gefüllt. Es wurde solange abwechselnd mit Wasser und 1n Salzsäure gewaschen, bis das anfangs gelbe Eluat farblos blieb. Der gereinigte Austauscher, der der Einfachheit halber APO-austauscher genannt werden soll, wurde anschließend getrocknet. Die Bezeichnung APO wurde deshalb gewählt, weil Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid in der Technik meist mit APO abgekürzt wird.

Die Analyse der APO-Zellulose ergab folgende Werte :

Element	berechnet	gefunden
Phosphor	2,81%	3,25%
Stickstoff	3,82%	4,48%

Die berechneten Werte beziehen sich auf ein Verhältnis von Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid zu Glucose wie 1 : 6 . Die Abweichung vom Molverhältnis 1 : 6 läßt sich unter der Annahme erklären, daß Tris-1-aziridinyl- phosphinoxid nicht nur mit der Zellulose, sondern auch mit sich selbst reagiert.

4.2.1. Die Eigenschaften der APO-Zellulose :

Der Austauscher hat eine blaßgelbe Farbe und ist gegen verdünnte Säuren und Laugen beständig. Eine Zersetzung erfolgt erst in konzentrierten Säuren. Durch Verknüpfung einzelner Zelluloseketten mit Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid wird das Quellverhalten günstig beeinflußt. Im Gegensatz zu unbehandelter Zellulose erfolgt keine wesentliche Volumenänderung beim Übergang von sauren zu alkalischen Lösungen.

Das analytische Verhalten des Austauschers wird im Wesentlichen durch die darin enthaltenen stark polaren substituierten Phosphorsäureamid-Gruppen bestimmt. In neutralen oder schwach sauren Lösungen ist die Donator-Funktion des Sauerstoffs am Phosphor für Sorptionen maßgebend. In stärker sauren Lösungen kann eine Protonisierung des Stickstoffs unter Ammoniumbildung angenommen werden. So ist die hergestellte APO-Zellulose als typischer polyfunktioneller Austauscher in der Lage, zahlreiche Übergangsmetalle als neutrale Koordinationsverbindungen oder komplexe Säuren zu binden. Bei geeigneter Wahl der Acidität und des Komplexierungsmittels sind dennoch selektive Trennungen möglich.

Ohne im Einzelnen auf die genauen Arbeitsbedingungen einzugehen, sind einige der möglichen, meist nur qualitativ durchgeführten Sorptionen an APO-Zellulose in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12 Sorption von Übergangsmetallen an APO-Zellulose

Komplex-bildner	Metall	Bereich der Sorption	Bemerkungen
SCN^-	Fe^{3+}	pH 4	Austauscher braun
	Co^{2+}	pH 4–7	Austauscher blau, mit verd.HCl eluierbar
	U^{6+}	pH 3–6	mit HCl nicht quantitativ eluierbar
OCN^-	Co^{2+}	pH 5	Austauscher blau, mit verd.HCl eluierbar
	Cu^{2+}	pH 5	mit verd. HCl eluierbar
	U^{6+}	pH 5	mit verd. HCl nicht quantitativ eluierbar, Kapazität 119,8mg U/g Austauscher
NO_3^-	U^{6+}	neutral bis halb-konz. HNO_3	sehr feste Sorption mit verd. HNO_3, verd. HCL nicht eluierbar Elution mit konz.$(NH_4)_2CO_3$ erfolgt quantitativ. Kapazität aus gesättigter $(NH_4)NO_3$-Lösg. 10,0mg Uran/g APO-Zellulose
	Cu^{2+}	gepuffert auf pH4,5	Austauscher blau, Kapazität 10,87mg Cu^{2+}/g APO-Zellulose mit verd. Säuren eluierbar

Tabelle 12 (Fortzetzung)

Komplex-bildner	Metall	Bereich der Sorption	Bemerkungen
Cl^-	Co^{2+} Cu^{2+} Ni^{2+}	aus halb.konz. HCl	Elution mit verd. HCl oder Wasser
	Au^{3+}	pH2-halb konz.HCl	schwer eluierbar, $H(AuBr_4)$ wird auch sorbiert,Austauscher braun
	Bi^{3+}	n/10-4n HCl	wird sehr fest sorbiert;auch BiJ_4^- wirdsehr fest sorbiert, Austauscher orange
	Fe^{3+}	verd. HCL	wird sehr fest sorbiert, schwer quantitativ eluierbar
	U^{6+}	pH7-6n HCl	wird sehr fest sorbiert, mit verd. HCl nicht eluierbar Kapazität aus gesättigter NaCl Lösung 17,4mgU/g APO-Zellulose mit gesättigter $(NH_4)_2CO_3$-Lösg. erfolgt quantitative Elution

Wie die Vorversuche zeigten, wird Uran(VI) aus Lösungen, die verschiedene Komplexbildner enthalten, sehr fest an APO-Zellulose sorbiert. Mit ammoniakalischer Thioglycolsäure Lösung erfolgt in allen Fällen eine quantitative Elution.

Da ursprünglich Salzsäure als Sorptionsmedium gewählt worden war, wurde eine Kapazitätskurve der Sorption von Uran(VI) an APO-Zellulose in Abhängigkeit von der Salzsäure-Normalität aufgenommen, die in Abbildung 36 wiedergegeben ist.

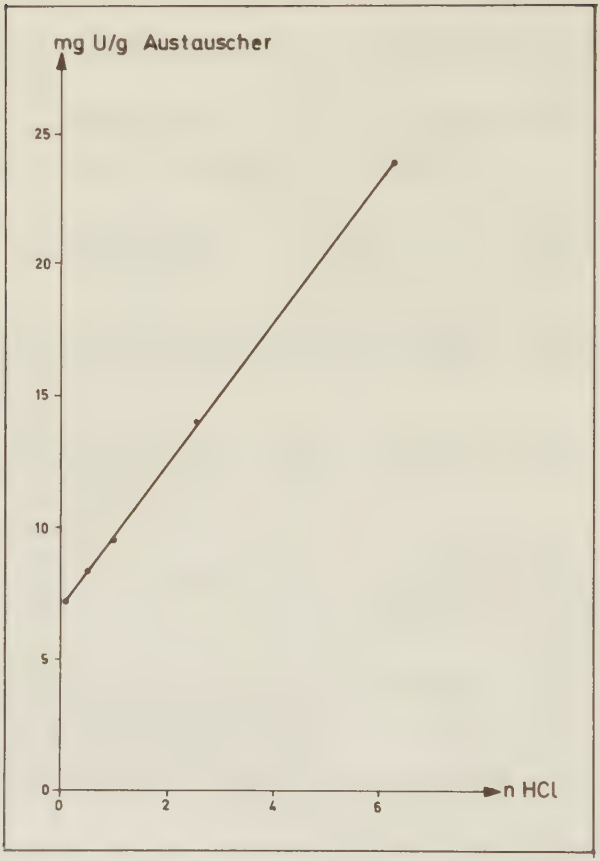


Abbildung 36 Kapazitätskurve der Sorption von Uran VI an APO-Zellulose in Abhängigkeit von der Salzsäurenormalität

Die Kapazität ist proportional der Säurekonzentrtion. Im stark Sauren zersetzt sich der Austauscher, wird braun und schleimig.

Hei Trennungen aus salzsaurer Lösung stören Wismut und Eisen die Uranbestimmung sehr stark. Die Störung läßt sich durch Zusatz von ÄDTA-Lösung nicht beheben,da bei der verwendeten Acidität die freie Säure des ÄDTA ausfällt.

Da Uran VI auch aus salpetersaurer Lösung sehr fest von APO-Zellulose sorbiert wird, wurde im Folgenden versucht, eine Methode zur Trennung des Urans von anderen Übergangsmetallen aus schwach salpetersaurer Lösung auszuarbeiten.

4.3. Sorption von Uran(VI) aus Nitratlösung an APO-Zellulose

4.3.1. Vorbereiten der Austauschersäule

Etwa 1 bis 2g APO-Zellulose werden mindestens eine halbe Stunde lang in Wasser vorgequollen und in ein Allihnsches Rohr mit einer Fritte G2 , das auf einen Wittschen Topf aufgesetzt ist, unter kräftigem Saugen eingefüllt.Nachdem fast alles Wasser abgesaugt ist,wird mit wenig Wasser die Wandung des Rohres gespült und dann der Austauscher mit 20 ml Lösung (1m an Aluminiumnitrat, o,15n Salpetersäure mit ÄDTA gesättigt) auf die Sorptionsbedingungen eingestellt.

4.3.2. Arbeitsvorschrift zur Sorption des Urans an APO--Zellulose

Die schwach saure Probelösung, deren Volumen 250 ml betragen darf und 100µg – 10mg Uran enthalten kann, wird durch Zusatz von festem Aluminiumnitrat auf eine Molarität von 1m an $Al(NO_3)_3$ eingestellt und sollte 0,15n an Sapetersäure sein. Nach Sättigung mit festem ÄDTA wird unter geringem Vakuum durch die vorbereitete Austauschersäule gesaugt. Nachdem die Probelösung durchgesaugt ist, wird mit 30 ml Lösung(1m an $Al(NO_3)_3$, 0,15nHNO_3 mit ÄDTA gesättigt) nachgewaschen, dann in mehreren kleinen Portionen mit 50ml

Salzsäure, die 10% Natriumchlorid enthält. Es ist darauf zu achten, daß auch die Wandungen des Rohres gründlich abgespült werden.
Die Elution erfolgt mit ammoniakalischer Thioglycolsäure--Lösung (Herstellung siehe Kap. 2.1.3.1.) in einen 50ml Meßkolben. Photometriert wird in 2cm Küvetten bei 380nm gegen ammoniakalische Thioglycolsäure als Blindlösung. Beträgt der Urangehalt der Probelösung mehr als 600 µg ,wird in einen 100 ml Meßkolben eluiert, ein aliquoter Anteil in einen 50ml Meßkolben abpipettiert, mit ammoniakalischer Thioglycolsäure Lösung bis zur Eichmarke aufgefüllt und photometriert.

4.3.3. Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben verschiedenen Begleitionen

4.3.3.1. Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Aluminium, Calcium, Mangan Chrom, Wismut und Thorium
Alle Metalle wurden als Nitrate eingesetzt. Der Zusatz von ÄDTA ist nur bei Eisen ,Wismut und Thorium unbedingt erforderlich. Die Cosorption von Thorium kann auch durch Zusatz von festem Kaliumfluorid zur Probelösung verhindert werden. Überschüssiges Fluorid wird durch den großen Aluminiumnitratgehalt der Lösung komplexiert.
Die gefundenen Werte sind in Tabelle 13 und 14 aufgeführt.
Die Spezifität neben Aluminium wurde durchgeführt, indem die Probelösung 1 molar an Ammoniumnitrat war.

Tabelle 13 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Aluminium

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	g	Uran : Begleit-ion
597,0	593,8	−0,5	Fe^{3+}	0,1	1 : 168
477,6	480,7	+0,6		0,15	1 : 314
298,5	296,4	−0,7		0,3	1 : 1 000
238,8	241,0	+0,9		0,6	1 : 2 510
238,8	243,9	+2,1		2,4	1 : 10 050
597,0	600,2	+0,5	Co^{2+}	0,15	1 : 250
298,5	295,6	−1,0		0,5	1 : 1 680
298,5	302,3	+1,3		1,0	1 : 3 350
238,8	241,1	+1,0		4,0	1 : 16 800
238,8	244,0	+2,2		5,0	1 : 21 000
597,0	597,0	0	Ni^{2+}	0,05	1 : 84
417,9	420,1	+0,5		0,25	1 : 600
298,5	297,4	−0,4		0,5	1 : 1 680
238,8	241,5	+1,1		1,0	1 : 4 200
238,8	243,2	+1,8		4,0	1 : 16 800
597,0	599,5	+0,4	Cu^{2+}	0,08	1 : 134
298,5	298,2	−0,1		0,32	1 : 1 060
238,8	240,7	+0,8		0,64	1 : 2 660
238,8	241,3	+1,0		1,27	1 : 5 320
238,8	242,1	+1,4		5,08	1 : 21 300
298,5	296,3	−0,7	Al^{3+}	0,2	1 : 670
298,5	299,5	+0,3		0,6	1 : 2 010
238,8	236,4	−1,0		1,2	1 : 5 030
238,8	240,8	+0,8		6,0	1 : 25 100
238,8	242,0	+1,3		12,0	1 : 50 250

Tabelle 14 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Mangan, Chrom, Wismut, Thorium und Calcium

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	g	Uran : Bgleit-ion
597,0	598,5	+0,3	Mn^{2+}	0,075	1 : 126
358,2	359,1	+0,3		0,15	1 : 420
298,5	297,4	-0,4		0,9	1 : 3 020
238,8	240,2	+0,6		2,7	1 : 11 300
238,8	243,0	+1,8		8,1	1 : 33 900
597,0	597,0	0	Cr^{3+}	0,33	1 : 550
358,2	361,3	+0,9		0,33	1 : 920
298,5	300,7	+0,7		0,98	1 : 3 300
238,8	242,5	+1,5		1,97	1 : 8 240
238,8	244,6	+2,4		4,92	1 : 20 600
597,0	602,2	+0,9	Bi^{3+}	0,017	1 : 28
477,6	473,8	-0,8		0,17	1 : 350
358,2	362,3	+1,1		0,5	1 : 1 400
298,5	301,7	+1,1		0,5	1 : 1 700
238,8	246,0	+3,0		0,5	1 : 2 100
597,0	599,5	+0,4	Th^{4+}	0,072	1 : 120
358,2	358,0	-0,1		0,144	1 : 400
298,5	296,2	-0,8		0,36	1 : 1 200
298,5	301,7	+1,1		0,72	1 : 2 400
238,8	240,6	+0,8		0,72	1 : 3 020
238,8	243,8	+2,1		1,08	1 : 4 500
358,2	360,4	+0,6	Ca^{2+}	0,04	1 : 110
298,5	294,5	-1,3		0,2	1 : 670
238,8	240,0	+0,5		1,2	1 : 5 030
238,8	241,1	+1,0		6,0	1 : 25 100
238,8	240,9	+0,9		12,0	1 : 50 300

4.3.3.2. Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Fluorid, Chlorid, Sulfat und Phosphat

Fluorid wurde als Kaliumfluorid, Chlorid als Natriumchlorid, Sulfat als Natriumsulfat und Phosphat als Natriumphosphat eingesetzt. Unter den Sorptionsbedingungen stören sie nicht die Bestimmung des Urans. In Tabelle 15 sind die erreichten Spezifitäten angegeben.

Tabelle 15 Die Spezifitäten der Uranbestimmung neben Fluorid, Chlorid, Sulfat und Phosphat

µg Uran gegeben	µg Uran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	mg	Uran : Begleition
597,0	602,3	+0,9	F'	38	1 : 64
477,6	483,5	+1,2		190	1 : 400
358,2	361,2	+0,8		380	1 : 1 060
298,5	295,8	-1,0		950	1 : 3 200
238,8	241,4	+1,1		1 900	1 : 7 960
597,0	593,0	-0,7	Cl'	177	1 : 300
358,2	360,3	+0,6		355	1 : 990
298,5	299,0	+0,2		710	1 : 2 400
238,8	242,0	+1,3		2 130	1 : 8 920
238,8	241,7	+1,2		8 520	1 : 35 680
597,0	600,0	+0,5	SO_4''	96	1 : 160
358,2	359,8	+0,4		480	1 : 1 340
238,8	240,3	+0,6		1 440	1 : 6 030
238,8	241,3	+1,0		2 880	1 : 12 060
477,6	479,4	+0,4	PO_4'''	95	1 : 200
298,5	292,6	-2,0		190	1 : 640
238,8	240,5	+0,7		760	1 : 3 200
238,8	242,9	+1,7		1 520	1 : 6 370

4.3.3.3. Die Bestimmung des Urans in einigen Modellösungen

Die Tabelle 16 zeigt die Bestimmung des Urans in einigen Modellösungen. Die Metalle wurden als Nitrate eingesetzt. Die gefundenen Werte zeigen die gute Spezifität des Verfahrens.

Tabelle 16 Bestimmung des Urans in einigen Modellösungen

µg Uran gegeben	µgUran gefunden	Fehler %	Begleition Ion	g	Uran : Begleition
238,8	242,4	+1,5	Fe^{3+}	0,3	1 : 1 260
			Co^{2+}	0,5	1 : 2 100
			Ni^{2+}	0,25	1 : 1 050
			Cu^{2+}	0,32	1 : 1 060
			Th^{4+}	0,18	1 : 760
			Ca^{2+}	1,2	1 : 5 030
298,5	303,7	+1,7	Th^{4+}	0,36	1 : 1 200
			Ca^{2+}	2,0	1 : 6 700
			Ni^{2+}	1,0	1 : 3 350
			Bi^{3+}	0,17	1 : 560
			Mn^{2+}	0,9	1 : 3 020
			Cr^{3+}	0,98	1 : 3 300
298,5	305,3	+2,3	Th^{4+}	0,54	1 : 1 810
			Fe^{3+}	0,45	1 : 1 510
			Ca^{2+}	3,0	1 : 10 050
			Cu^{2+}	0,64	1 : 2 130
			Co^{2+}	0,75	1 : 2 510
			Ni^{2+}	0,5	1 : 1 680

4.3.3.4. Zusammenfassung der Bestimmung des Urans durch Sorption an APO-Zellulose

Uran VI wird in schwach salpetersaurer Lösung von hohem Aluminiumnitratgehalt, quantitativ von APO-Zellulose sorbiert .Mit ammoniakalischer Thioglycolsäure Lösung ist das Uran schnell und quantitativ eluierbar. Das Eluat kann anschließend direkt photometriert werden. Eine Bestimmung ist in 30 Minuten durchführbar,wobei die Dauer der Sorption zeitbestimmend ist. Die erreichten Spezifitäten sind in Tabelle 17 zusammengefaßt .

Tabelle 17 Zusammenfassung der Spezifitäten

Begleition	Uran : Begleition
Eisen	1 : 10 050
Kobalt	1 : 21 000
Nickel	1 : 16 800
Kupfer	1 : 21 300
Aluminium	1 : 50 300
Mangan	1 : 33 900
Chrom	1 : 20 600
Wismut	1 : 2 100
Thorium	1 : 4 500
Calcium	1 : 50 300
Fluorid	1 : 8 000
Chlorid	1 : 35 700
Sulfat	1 : 12 000
Phosphat	1 : 6 400

4.4. Homopolymerisation von Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid

Es wurde versucht, einen matrixfreien Austauscher herzustellen, mit dem Ziel eine höhere Urankapazität und Säurestabilität zu erreichen. Unter milden Reaktionsbedingungen erfolgt Homopolymerisation des Tris-1-aziridinyl-phosphinoxids zu einem säure und laugestabilen schwach gelben Harz.

20g Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid wurden vier Wochen lang auf 60°C erwärmt. Es erfolgt Polymerisation zu einem in Wasser, Säuren und Laugen unlöslichen Harz. Das Produkt schmilzt zwischen 205-216°C unter teilweiser Zersetzung. Es zeigt analytisch die gleichen Sorptionseigenschaften wie APO-Zellulose. Nachteilig ist die lange Sorptions- und Elutionszeit auf Grund von Geldiffusion. Es wurde deshalb versucht die Polymerisation auf Glaskugeln von 0,1 mm Durchmesser durchzuführen. Die Haftung des Polymeren auf den Glaskugeln ist nur sehr locker, selbst wenn die Glaskugeln mit heißer Flußsäure Lösung vorgeätzt worden waren. Nach 3-4 Sorptionen war das Polymere vollständig von den Kugeln abgelöst. Auf Glaskugeln von 0,5 mmm Durchmesser ist die Haftung des Polymeren noch schlechter.

Es sei ergänzt, daß durch Umsetzung von Polyvinylchlorid mit Tris-1-aziridinyl-phosphinoxid ein Austauscher mit guten analytischen und mechanischen Eigenschaften erhalten wurde. Auch auf die Darstellung eines Austauschers mit $P_3N_3Cl_6$ als Ausgangsmatrix soll nicht näher eingegangen werden.

4.5. Der Mechanismus der Sorption von Uran an APO-Zellulose

Substituierte Phosphorsäureamide besitzen eine deutlich polare Struktur. Auf Grund seiner Donatorfunktion kann der Sauerstoff der PO-Gruppe als Ligand in Übergangsmetallverbindungen treten. Allgemein erfolgt eine Verschiebung der der PO -Bindung entsprechenden IR-Absorption nach längeren Wellenlängen hin.[66-67]

Im Bereich hoher Salpetersäurekonzentration sollte das Uran nach dem Oxoniummechanismus als komplexe Säure $H(UO_2(NO_3)_3)$ sorbiert werden. Bei geringer Acidität sollte sich eine neutrale Molekülverbindung bilden.

Um Aussagen über den möglichen Sorptionsmechanismus zu machen, wurden IR-Spektren von beladener und unbeladener APO-Zellulose im Bereich 4000-1300 cm^{-1} in Fluorcarbonöl und 1300-400 cm^{-1} in Nujolaufgenommen.

In Abbildung 36 ist das IR-Spektrum der unbehandelten Zellulose Nr. 1,2,3 der Firma SCHLEICHER & SCHÜLL wiedergegeben. Abbildung 37 zeigt das IR-Spektrum von APO-Zellulose. Im Bereich 1250-1115 cm^{-1} , in dem die der νPO-Schwingung entsprechende IR-Absorption erwartet werden kann ,[68] ist keine eindeutige Zuordnung möglich. Die Eigenabsorption der Zellulose ist in diesem Bereich zu groß und der Substitutionsgrad der APO-Zellulose wahrscheinlich zu niedrig.

In dem IR-Spektrum der unbeladenen APO-Zellulose ist die νCO Bande der unbehandelten Zellulose in zwei Linien bei 1625 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} aufgespalten, was auf Salzbildung der PO-Gruppe mit Carboxylgruppen der teilweise oxydierten Zellulose hindeutet.

Diese Aufspaltung verschwindet bei Beladung der APO-Zellulose mit Uran aus 1m Aluminiumnitrat-Lösung oder mit Eisen aus rhodanidhaltiger Lösung.

Zusätzlich zur unbehandelten Zellulose tritt in der APO--Zellulose eine neue Bande bei 1728 cm^{-1} auf, die einer Zwitterionbildung des Phosphorsäureamides der APO-Zellulose zugeordnet werden kann.[68] Bei Beladung mit Uran aus cyanathaltiger Lösung wird diese Bande nach 1708 cm^{-1} verschoben.

Die Kapazität von Apo-Zellulose bei voller Beladung mit Uran aus cyanathaltiger Lösung entspricht einem Molverhältnis von Uran : Phosphor wie 1 : 2 . Dies läßt eine Koordination des Sauerstoffs der PO-Gruppe mit dem Uran wahrscheinlich erscheinen. Die Urankapazität von APO-Zellulose aus 1m $Al(NO_3)_3$-Lösung läßt sich keinem definirten Molverhältnis zuordnen.

In den Abbildungen 38, 39 und 40 sind die IR-Spektren von APO-Zellulose, beladen mit Uran aus cyanat- und nitrathaltiger Lösung sowie von Eisen aus rhodanidhaltiger Lösung, wiedergegeben.

Eine genaue Klärung des Sorptionsmechanismus ist nicht möglich. Es erscheint jedoch sinnvoll, die Bindung des Urans an APO-Zellulose aus Lösungen hoher Nitrat- aber niedriger Salpetersäurekonzentration als neutralen Molekülkomplex des Urans mit den PO-Gruppen des Austauschers zu formulieren.

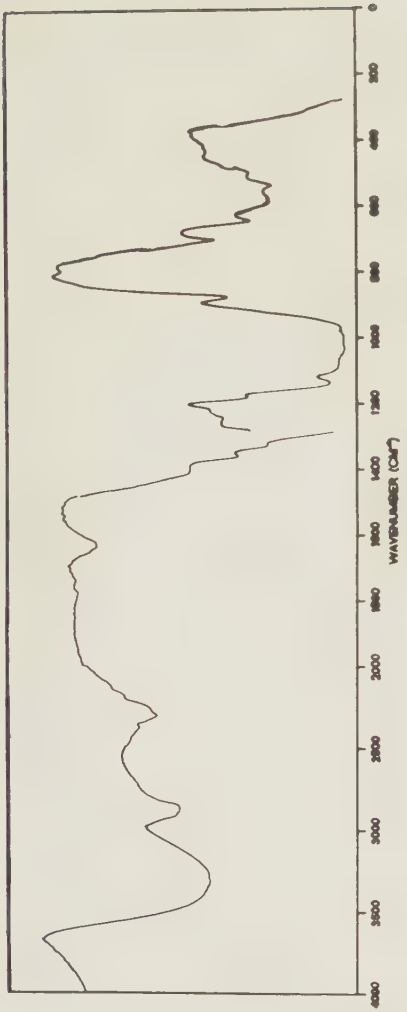


Abb.36 IR-Spektrum von unbehandelter Zellulose

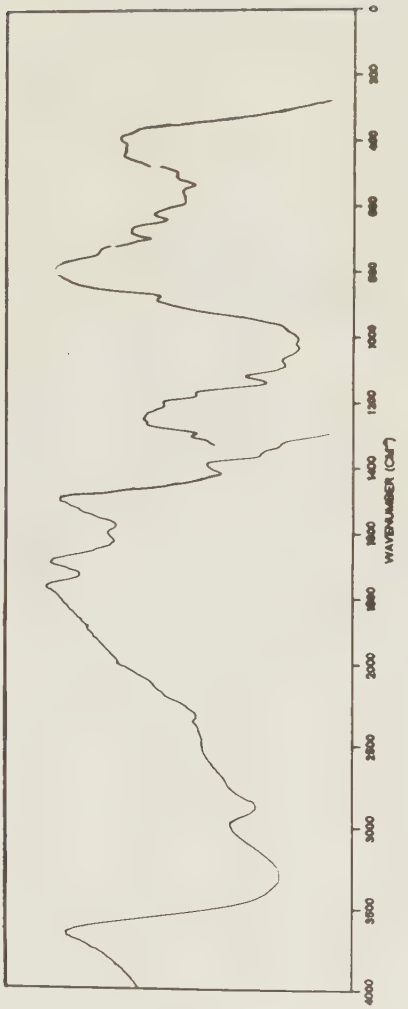


Abb.37 IR-Spektrum von APO-Zellulose

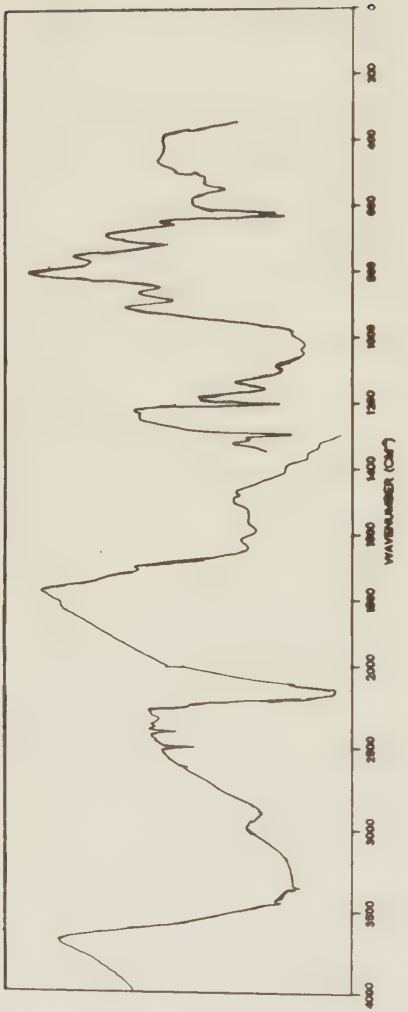


Abb.38 IR-Spektrum von APO-Zellulose,beladen mit Uran aus cyanathaltiger Lösung

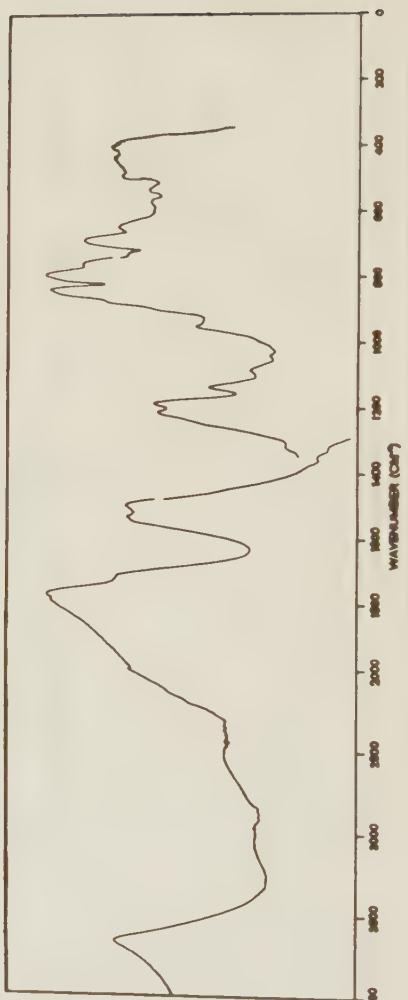


Abb.39 IR-Spektrum von APO-Zellulose,beladen mit Uran aus nitrathaltiger Lösung

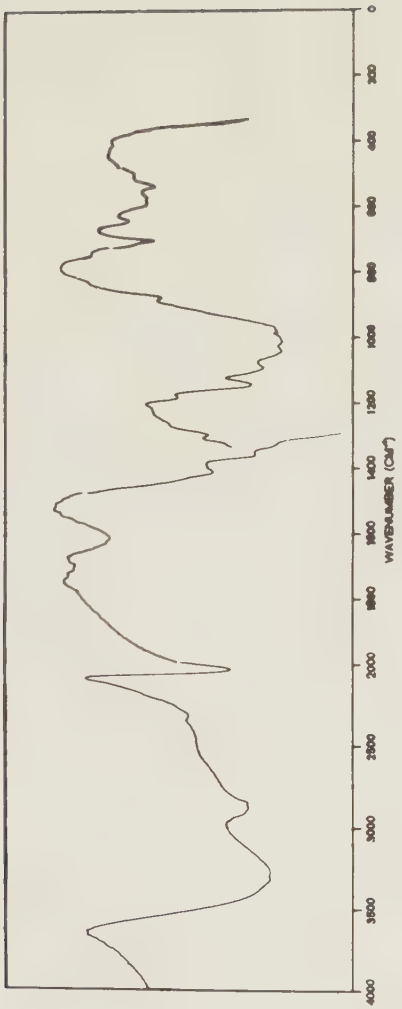


Abb.40 IR-Spektrum von APO-Zellulose, beladen mit Eisen aus rhodanidhaltiger Lösung

5. Zusammenfassung

Es wurde die Reaktion von wasserunlöslichem Polyvinyl - pyrrolidon mit Uran VI untersucht und daraus eine Bestimmungsmethode für das Uran ausgearbeitet, indem das Polyvinylpyrrolidon als spezifischer Austauscher eingesetzt wurde. Hier wurden gute Trennungen des Urans von zahlreichen Übergangsmetallionen erzielt. Besonderer Wert wurde bei der Anwendung dieses Austauschers auf eine schnelle und einfache Elutions- und Bestimmungsmethode gelegt. Auf Grund der Kapazitätskurve des Urans mit Polyvinylpyrrolidon und des Stickstoff- und Chloridgehaltes bei maximaler Beladung wurde ein möglicher Sorptionsmechanismus vorgeschlagen. Die Sorption erfolgt durch Koordination des Carbonylsauerstoffs einzelner Pyrrolidonringe mit den Protonen der komplexen Säure und dem Uran. Diese Annahme wird durch IR-Untersuchungen gestützt.

Die Sorbierbarkeit anderer anorganischer Säuren wurde ebenfalls untersucht und mögliche Strukturen für den Sorptionsmechanismus formuliert.

Im Anschluß daran wurden Ionenaustauscher auf Zellulosebasis durch Umsetzung von Zellulosepulver mit Aziridin und Tris--1-aziridinyl-phosphinoxid hergestellt. Bei der Umsetzung von Zellulosepulver mit Aziridin wurde eine Polyäthylen - iminzellulose hoher Kapazität erhalten. Dieser Austauscher sorbiert sehr fest Kobalt III. Der mit Kobalt III beladene Austauscher wurde zur Trennung des Urans als Cyanato-Komplex eingesetzt.

Der bei der Umsetzung von chlorierter Zellulose mit Tris--1-aziridinyl-phosphinoxid erhaltene Austauscher sorbiert ebenfalls sehr fest Uran VI. Daraus wurde eine Trennmethode hoher Spezifität und Selektivität entwickelt.

6. Literaturverzeichnis

1 Glover,N.: Natl. Nuclear Enery Ser.,Div.VI Vol.1, Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds. Book3,1139 (1953)

2 Loomis,W.D.,J.Battaille Phytochemistry 5,423 (1966)

3 Schwen,R. (Badische Anilin & Soda-Fabrik A.G.)Ger. Offen. 1,951,878

4 Atkins,B.L.,Bashaw,R.N.;Gardner,J.B.;Harper,B.G. (Dow Chemical Co.) U.S. 3,575,881

5 Shiraeff,D.A. U.S. 3,480,557 (GAF-Corp)

6 Farrant,J. Nature222,1175 (1969)

7 Kraus,K.A.,Nelson,F.: Intern.Conf. Peaceful Uses Atomic Energy,Geneva Vol.7,113 (1955)

8 Bhuchar,V.M. Nature 191 ,489 (1961)

9 Davenport,W.H.,jr.,Thomason,P.F. Anal.Chem. 21,1093(1949)

10 Dizdar,Z.I.,Obrenović,J.D. Analyst 83,177 (1958)

11 Mason,H.,Sanderson,J.R.,Mason,T. Brit.Pat 868137 (1957)

12 Swarck,H.W.,Mellon,M.G. Ind.eng.Chem.Anal.Edit.10,7(1938)

13 Singh,P.P.,Rivest,R.,Can.J.Chem.46,1773(1968)

14 Gora,J.M.,Susz,B.P.,Helv.Chim.Acta 2251(1971)

15 Fee,W.W.,MacB.Harrowfield,J.N.,Jackson,W.G.,J.Chem.Soc. A, 2612 (1970)

16 Vincentini,G.,Najjar,R., J.inorg.nucl.Chem.30,2771(1968)

17 Vincentini,G.,Perrier,M.,Prado,J.C., ibid. 31,825 (1969)

18 Vincentini,G.,de Carvallo,E., ibid. 28, 2907 (1966)

19 Vincentini,G., Airoldi,c., ibid. 33, 1733 (1971)

20 Schwartz,D., Heyer,R., ibid. 29, 1384 (1967)

21 Ford,B.F.E., Sams,J.R., Goel,R.G., Ridley,D.R., ibid. 33, 23 (1971)

22 Paul,R.C., Pritam singh, Makhni,H.S., Chadha,S.L. ibid. 32, 3694 (1970)

23 Wayland,B.B., Schramm,R.F. Inorg. Chem. 8, 971 (1969)

24 Kutek,F., Collect. Czech. Chem. Commun. 32, 3767 (1967)

25 Paul,R.C., Chadha,S.L., J. Less-Common Metals 16, 288 (1968)

26 Paul,R.C., Moudgil,A.K., Chadha,S.L., Vasisht,S.K., Indian J. Chem., 8, 1017 (1970)

27 Weckherlin,S., Lüttke,W., Z.f. Elektrochem., 64, 1228 (1960)

28 Madan,S.K., Sturr,J.A., J. inorg. nucl. Chem., Vol.29, 1669 (1967)

29 Drago,R.S., Meek,D.W., Joesten,M.D., La Roche,L., Inorg. Chem., 2, 124 (1963)

30 Bright,R.S.Drago, Hart,D.M., Madan,S.K., Inorg Chem. 4, 18 (1965)

31 Madan,S.K., Denk,H.H., J. inorg. nucl. Chem. 27, 1049 (1965)

32 Rush,R.M., Johnson,J.S., J. Phys. Chem., 67, 821 (1963)

33 Rush,R.M., Johnson,J.S., Kraus,K.A., Inorg. Chem. 1, 378 (1962)

34 Baes,C.F., Meyer,N.J., Inorg. Chem.,1, 780 (1962)

35 Dunsmore,H.S., Hietanen,S., Sillén,L.G. Acta Chem. Scand. 17, 2644 (1963)

36 Kollek,H. Dissertation Göttingen (1974)

37 Shiraeff,D.A. U.S. 3,480,557 (GAF-Corp) (1970)

38 Alkins,B.L., Bashaw,R.N., Gardner,J.B., Harper,B., (Dow Chemical Co) U.S. 3,575,881 (1971)

39 Glueckauf,E., Ion Exchange and its Applications Soc. Chem. Ind. (London), 34 (1954)

40 Glueckauf,E., Trans. Faraday Soc. 51, 34 (1955)

41 Jellinek,H.H.G., Fok,S.Y., Kolloid-Z.u.Z.Polymere 220, 122 (1967)

42 Jellinek,H.H.G., Luk,M.D. Nagarajan,V., Kolloid-Z.u.Z. Polymere 232, 2, 758 (1969)

43 Siddall,T.H., J. molecul. Spectrosk. 20, 183 (1966)

44 Kindler,H.,Sanne,W.,Sinn,R.,Witterer,A., Chem. Ing. Techn. 37, 400 (1965)

45 Randerath,K. Ang. Chem. 74, 780 (1962)

46 Randerath,K. Biochim. Biophys. Acta 61, 852 (1962)

47 Randerath,K., Weimann,G., Biochim. Biophys. Acta 76, 129 (1963)

48 Randerath,K., Biochim. Biophys. Acta 76, 622 (1963)

49 Weimann,G., Randerath,K., Experienta 19, 49 (1963)

50 Ziegeler,L. Dissertation Göttingen (1968)

51 Ziegler,M., Ziegeler,L., Winkler,H., Mikrochim. Acta 132 (1970)

52 Shepherd,E., Kitchener,J.A., J. Chem. Soc, London 86, (1957)

53 Staudinger,H., Markrom. Chem. 9, 148 (1953)

54 Schierbaum,F., Nahrung 3, 1o2 (1959)

55 Ulmann,M., Stärke 11, 203 (1959)

56 Bus,W.C., stärke 10, 303 (1958)

57 Carré,P., Mauclarè Compt. rend. 192, 1567 (1931)

58 Nonogaki,S., Makishima,S., Yoneda,Y., J. Phys. Chem. 62, 601 (1958)

59 Ziegler,M., Naturwissenschaften 46, 629 (1959)

60 Schoening,R., Diplomarbeit Göttingen (1973)

61 Thomason,P.F., Perry,M.A., Byerly,W.M., Analyt. Chem. 21, 1239 (1949)

62 Winkler,H., Dissertation Göttingen (1967)

63 Bestian,H., Annalen 566, 211 (1950)

64 Kenaga, Duane,L.,(Dow Chemical Co) U.S. 3,428,484 (1964)

65 Reeves,W.A., Drake,G.L.Jr., Guthrie,J.D., U.S. 3,084,017 (1960)

66 Donoghue u. Drago, Inorg. Chem. 1, 866 (1962)

67 Donoghue u. Drago, Inorg. Chem. 2, 572 (1963)

68 Thomas,L.C., Chittenden,R.A., Spectrochim.Acta 20, 467 (1964)

Lebenslauf

Am 25. Februar 1945 wurde ich als zweites Kind des Chirurgen Dr.med. Max Schoening und seiner Ehefrau , der prakt. Ärztin Urte Schoening, geb. Jankowsky, in Finsterwalde in der Niederlausitz geboren. Ab 1951 besuchte ich die Grundschule und anschließend das Gymnasium in Bad Pyrmont . 1963 wechselte ich auf das städtische Gymnasium in Blomberg über, wo ich 1965 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1965 schrieb ich mich an der mathematisch -naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen mit dem Studienfach Chemie ein. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im Oktober 1971 ab.

Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Die präparative und analytische Anwendung von Triphenyl-Selenonium-Salzen" fertigte ich bei Herrn Professor Dr. M. Ziegler an. Im Mai 1973 legte ich in Göttingen die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab.

Im Anschluß daran begann ich mit den Arbeiten an der vorliegenden Dissertation über "Hochdisperse Ionenaustauscher in der analytischen Chemie des Urans unter besonderer Berücksichtigung von Trennmethoden" unter der Leitung von Herrn Professor Dr. M. Ziegler.